

Die physikalische und chemische Wechselwirkung
von Wasserstoff mit einer Nickel(110)-Oberfläche -
Ergebnisse von Untersuchungen
mit Wasserstoffatomstrahlen

von
Hans Kaarmann
aus
Bad Windsheim

1981 #378



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die physikalische und chemische Wechselwirkung
von Wasserstoff mit einer Nickel(110)-Oberfläche -
Ergebnisse von Untersuchungen
mit Wasserstoffatomstrahlen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Hans Kaarmann

aus

Bad Windsheim

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1981

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter: Professor Dr. H. Wilsch

Zweitberichterstatter: Professor Dr. G. Saemann-Ischenko

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	1
1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	3
2. EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN	7
2.1. Beschreibung der Apparatur	7
2.1.1. Atomstrahlanlage	7
2.1.2. UHV-Analysenkammer	9
2.1.2.1. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	10
2.1.2.2. Low Energy Electron Diffraction (LEED)	11
2.1.2.3. Auger Elektronen Spektroskopie (AES)	11
2.1.2.4. Detektor für Atomstrahl	13
2.2. Die Ni(110)-Probe	14
2.2.1. Probenvorbehandlung	15
2.2.2. Halterung der Probe	15
2.2.3. Reinigung der Probenoberfläche	16
2.3. Streugeometrie für den Atomstrahl	17
3. STREUUNG VON ATOMAREM WASSERSTOFF AN DER REINEN UND ADSORBATBEDECKTEN Ni(110)-OBERFLÄCHE	18
3.1. Streuung an der reinen Ni(110)-Oberfläche	19
3.2. Streuung an einer Schwefelbedeckung	20
3.2.1. Präparation der Oberfläche	20
3.2.2. Streuung an Schwefelbedeckung (Präparation I)	21
3.2.3. Streuung an Schwefelbedeckung (Präparation II)	23

3.3. Streuung an einer Kohlenstoffbedeckung	25
3.3.1. Präparation der Oberfläche	25
3.3.2. Streuverhalten bei Variation des Bedeckungsgrads	26
3.3.3. Streuverhalten bei Variation der Oberflächentemperatur	31
3.3.4. Bestimmung der relativen Oberflächenbedeckung mit Kohlenstoff durch Atomstrahlungsmessungen und SIMS	33
3.3.5. Strukturanalyse der Kohlenstoffbedeckung auf der Ni(110)-Oberfläche aus Streuerverteilungen	37
3.3.6. Analyse der elastischen H-Atom-Streuintensitäten	43
3.3.6.1. Theoretische Beschreibung der elastischen Streuung mittels Partialwellen	43
3.3.6.2. Das Modell der harten gewellten Wand	45
3.3.6.3. Erweiterung des Potentialmodells um einen attraktiven Teil	47
3.3.6.4. Berücksichtigung des Debye-Waller-Faktors	49
3.3.6.5. Experimentelle Bestimmung der Potentialparameter	51
3.3.6.6. Diskussion der Ergebnisse	55
3.4. Streuung von polarisierten Wasserstoffatomen an der magnetisierten Ni(110)-Oberfläche	61
3.5. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse der Streuexperimente	63
4. UNTERSUCHUNGEN ZUM ADSORPTIONSSYSTEM "WASSERSTOFF AUF DER Ni(110)-OBERFLÄCHE" MIT DEM H-ATOMSTRAHL	65
4.1. Theoretische Vorstellungen zur Adsorption	67
4.2. Beschreibung der Adsorptions-Desorptions-Kinetik	68

4.3. Ergebnisse der Untersuchungen mit dem H-Atomstrahl am Adsorptionssystem "Wasserstoff/Ni(110)"	73
4.3.1. Messungen am System "Wasserstoff auf der reinen Ni(110)-Oberfläche"	73
4.3.2. Messungen am System "Wasserstoff auf der Ni(110)C-Oberfläche"	74
4.3.2.1. Bestimmung der relativen Bedeckung mit Wasserstoff	75
4.3.2.2. Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Desorption des chemisorbierten Wasserstoffs	77
4.3.2.3. Bestimmung des Sticking-Koeffizienten aus dem Adsorptionsverhalten	83
4.3.2.4. Der Einfluß des Precursor-Zustands auf das Adsorptions-Desorptions-Verhalten	87
4.3.2.5. Einfluß der Magnetisierung der Nickelprobe	91
4.3.2.6. Untersuchung der Reaktionsmechanismen der Desorption mit einer Isotopenmischmethode	99
4.4. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse am Adsorptionssystem "Wasserstoff/Nickel"	105
LITERATURVERZEICHNIS	109

ZUSAMMENFASSUNG

In einer Atomstrahlapparatur wurde unter Ultrahochvakuumbedingungen atomarer Wasserstoff an der reinen und adsorbatbedeckten Nickel(110)-Oberfläche gestreut. Dabei konnte gezeigt werden, daß neben elastischer und unelastischer Rückstreuung der Wasserstoffatome auch eine reaktive Streuung, d.h. die Rekombination der Wasserstoffatome zu Wasserstoffmolekülen, in deutlichem Umfang auftritt.

An einer Kohlenstoff-Bedeckung auf der Ni(110)-Fläche, die in LEED eine $c(2 \times 2)$ -Struktur zeigte, konnten $(0, \pm 1)$ -Beugungsordnungen beobachtet werden. Aus der Analyse der elastisch gestreuten Wasserstoffatom-Intensitäten konnten mit Hilfe des Potentialmodells der harten, gewellten Wand mit vorgeschaltetem attraktiven Potentialteil die Potentialparameter der physikalischen Gas-Oberflächen-Wechselwirkung bestimmt werden.

Bei Oberflächentemperaturen über 650 K konnte gezeigt werden, daß der Kohlenstoff von der Oberfläche ins Volumen diffundiert und daß sowohl aus den Atomstrahl-Messungen als auch aus Messungen mit der Sekundärionen-Massenspektrometrie Signale entnehmbar sind, die der Oberflächenbedeckung direkt proportional sind. Die wesentlichen Parameter für die Kinetik der Diffusion ins Volumen konnten bestimmt werden.

Der Wasserstoffatomstrahl erwies sich als sehr gut geeignet zur Untersuchung des Adsorptionssystems Wasserstoff/Nickel, da er sowohl die Wasserstoffbedeckung lieferte als auch simultan als Untersuchungsmethode dieser Bedeckung diente. So konnten die Parameter zur Beschreibung der Adsorptions-Desorptions-Kinetik vollständig bestimmt werden. Außerdem konnte gezeigt werden, daß die weitaus größte Zahl der auf die Ni(110)-Oberfläche treffenden H-Atome rekombiniert ohne chemisorbiert gewesen zu sein: Der Rekombinationsprozeß erfolgt offensichtlich fast vollständig in einem Vorläufer- oder "Precursor"-Zustand, für dessen Existenz es bislang

kaum experimentelle Beweise gab und der auch nicht eindeutig dem Physisorptions- oder dem Chemisorptionspotential zugeordnet werden kann.

In den Experimenten wurden deutliche Hinweise darauf gefunden, daß magnetische Effekte bei der chemischen Bindung des Wasserstoffs an die Ni(110)-Oberfläche eine wichtige Rolle spielen. Der momentane Stand der Theorie auf diesem Gebiet läßt allerdings Vergleiche quantitativer Art noch nicht zu.

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Ein Atom oder ein Molekül, das sich der Oberfläche eines Festkörpers nähert, erfährt zunächst immer ein attraktives Potential ^{1,2}. In dieses wird es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit von der Oberfläche "eingefangen" - man spricht dann von Adsorption. Andererseits kann ein Atom (oder Molekül) mit thermischer Energie die oberste Atomlage des Festkörpers nicht durchdringen, d.h. es wird schließlich an einem repulsiven Potential zurückgestreut - dies nutzt man bei der Streuung von Atom- und Molekularstrahlen an Festkörperoberflächen. Diese beiden Aspekte sollen nun genauer betrachtet werden.

Die Untersuchung der Adsorption sollte Informationen bringen über die Menge eines adsorbierten Stoffes, ihre Abhängigkeit von der aus der Gasphase angebotenen Menge dieses Stoffes und von der Oberflächentemperatur, und über die Tiefe des attraktiven Potentialteils. Ziel ist die Bestimmung der elektronischen Veränderungen, die die Festkörperoberfläche und die adsorbierten Teilchen beim Aufbau der "Adsorptionsbindung" erfahren. Diese Veränderungen sind es, die die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Festkörperoberflächen beeinflussen und den Prozeß der Adsorption nicht nur für die Grundlagenforschung interessant machen, sondern ihm auch eine enorme praktische Bedeutung verleihen - es seien hier nur die heterogene Katalyse und die Korrosion genannt.

Trotz großer Anstrengungen - sowohl auf experimentellem als auch auf theoretischem Gebiet - sind z.B. die Elementarschritte der heterogenen Katalyse noch weitgehend ungeklärt. Die größte Schwierigkeit beim Umgang mit "realen" Oberflächen liegt in der Vielfalt der im Experiment praktisch unkontrollierbaren Parameter (kristallografische Orientierung, Strukturdefekte, Verunreinigungen usw.). Die Situation wird verbessert bei Verwendung von Einkristalloberflächen mit definierter Orientierung und Zusammensetzung, die möglichst wenig Fremdatome enthalten. Die letzte Bedingung kann praktisch nur

unter Ultrahochvakuum-(UHV)-Bedingungen erfüllt werden, d.h. bei einem Restgasdruck in der Größenordnung von 10^{-8} Pascal (10^{-10} Torr). Daher konnte sich die große Vielzahl von Oberflächenuntersuchungsmethoden erst in den letzten 10 bis 20 Jahren entwickeln.

Eine detaillierte Beschreibung einer Festkörperoberfläche (geometrische Struktur, chemische Zusammensetzung, elektronische Zustände, Adsorptionsverhalten, Oberflächendiffusion usw.) darf man jedoch nicht von einer Untersuchungsmethode allein erwarten - dazu ist vielmehr immer eine Kombination mehrerer experimenteller Methoden erforderlich. Zu den bekanntesten und erfolgreichsten Methoden zählen die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), die Ionenrückstreuung (IBS), die Thermische Desorption (TDS), die Messung der Austrittsarbeit, die Augerelektronenspektroskopie (AES), die Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) und - nicht zuletzt - die Streuung von thermischen Atom- und Molekularstrahlen.

Gerade die Streuung von neutralen Atomen oder Molekülen mit thermischer Energie ($\leq 0,1$ eV) an Festkörperoberflächen bietet einige wichtige Vorteile gegenüber den anderen Methoden, die Ionen, Elektronen oder Photonen verwenden: Neben der absoluten Zerstörungsfreiheit auch eine extreme Oberflächenempfindlichkeit, da die Teilchen wegen ihrer geringen Energie nicht in den Festkörper eindringen können. Darüber hinaus liegt die de Broglie-Wellenlänge der leichten Teilchen (H, H₂, D, D₂, He) in der Größenordnung der Gitterkonstanten von Kristallen, so daß man u.U. mit Beugungserscheinungen rechnen kann.

Die Information, die man aus den Streuerverteilungen erhält, ist jedoch nicht nur die, daß man aus der Lage der "Beugungsreflexe" auf die geometrische Struktur der obersten Kristalllage schließen kann. Vielmehr können die Intensitäten der Beugungsreflexe detaillierte Informationen über das physikalische Gas-Oberflächen-Wechselwirkungspotential liefern³.

Nachdem die ersten Streuexperimente an Einkristalloberflächen von Ionenkristallen nur darauf angelegt waren, die Welleneigenschaften von Atomstrahlen nachzuweisen (Ein Überblick auch über diese "frühen" Arbeiten ist in dem Übersichtsartikel von Hoinkes³ enthalten), richtete sich - nach Entwicklung der UHV-Technik - das besondere Interesse auf die Untersuchung von Metalloberflächen.

Bei Experimenten an Metalloberflächen begegnet man aber der Schwierigkeit, daß das repulsive Potential bei der Wechselwirkung mit Gasatomen meist fast unperiodisch ist. Das mag daran liegen, daß die Elektronendichteverteilung relativ weit über die Oberfläche hinaus reicht, aber parallel zur Oberfläche sehr ausgeglichen ist. Diese Effekte sind bekannt als "Smoluchowski-spreading" und "Smoluchowski-smoothing"⁴. So wurde zuerst nur an offen strukturierten Flächen wie W(112)⁵⁻⁷ oder Ni(110)⁸ Atomstrahlbeugung beobachtet. Eine stärkere Periodizität des repulsiven Potentials an Metalloberflächen wird jedoch erreicht durch adsorbierte Teilchen^{8,9} oder durch die höher indizierten, gestuften Metalloberflächen wie z.B. Cu(117)^{10,11} oder Pt(997)¹². Und gerade solche Oberflächen können z.B. für die heterogene Katalyse von besonderem Interesse sein.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, die Wechselwirkung von Wasserstoffatomstrahlen mit einer Ni(110)-Oberfläche zu untersuchen. Einerseits kommt diese Wechselwirkung im Streuverhalten des atomaren Wasserstoffs an der Ni(110)-Fläche zum Ausdruck und kann so studiert werden. Interessant ist dabei auch, inwieweit eine Bedeckung der Oberfläche mit einem Adsorbat diese Wechselwirkung verändert und ob es magnetische Beiträge zu dieser Wechselwirkung gibt. Letzteres kann man vermuten, weil z.B. die Elektronen-Einfangexperimente von Rau und Sizmann¹³ eine fast 100-prozentige Elektronenspinpolarisation an der Ni(110)-Oberfläche nachgewiesen haben. Andererseits ist Nickel ein typischer Vertreter der 3d-Übergangsmetalle, die in vielen Prozessen der heterogenen Katalyse als Katalysator eingesetzt werden, und gerade das System Wasserstoff/Nickel scheint für das Verständnis der Elementar-

schritte der heterogenen Katalyse von herausragender Bedeutung zu sein¹⁴. Dieses Verständnis erfordert vor allem die Kenntnis, ob und wie die Reaktionspartner an die Oberfläche gebunden sind. Früher wurde hier nur unterschieden zwischen den relativ schwach gebundenen Physisorptionszuständen (physikalische Gas-Oberflächen-Wechselwirkung; Polarisations-Wechselwirkung) und den stärker gebundenen Chemisorptionszuständen (chemische Bindung; Austauschwechselwirkung). In letzter Zeit jedoch sind zur Erklärung von katalytischen Oberflächenreaktionen sogenannte "Precursor-States" in den Mittelpunkt des Interesses gerückt, die sich nicht einfach den beiden Grenzfällen von Physisorptions- und Chemisorptionszuständen zuordnen lassen^{15,16}. Da Nickel vor allem in Hydrierungsreaktionen als Katalysator eingesetzt wird, ist es von daher natürlich von großem Interesse die Rolle und Natur von Precursor-Zuständen in der Wechselwirkung von Wasserstoff mit Nickel aufzuklären.

Entsprechend gliedert sich die vorliegende Arbeit: Nach einer kurzen Beschreibung der experimentellen Bedingungen in Kap. 2 wird in Kap. 3 vom Streuverhalten des atomaren Wasserstoffs an der reinen und adsorbatbedeckten Ni(110)-Oberfläche berichtet und die erhaltenen Ergebnisse werden diskutiert. In Kap. 4 wird dann gezeigt, daß sich das Adsorptionssystem "Wasserstoff/Ni(110)" mit dem Wasserstoffatomstrahl in besonders übersichtlicher Weise untersuchen läßt und die Ergebnisse hierzu werden ebenfalls ausführlich diskutiert.

2. EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN

2.1. Beschreibung der Apparatur

Die bei den Messungen verwendete Apparatur gliedert sich in zwei wesentliche Teile: (i) "Atomstrahlteil" zur Strahlerzeugung und (ii) die UHV- Kammer mit den Oberflächenanalyse-einheiten (Fig. 1). Der Atomstrahlteil wurde ähnlich zu einer bereits existierenden Atomstrahlapparatur^{17,18} neu aufgebaut, die UHV-Kammer mit den wesentlichen Analysemethoden wurde bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben^{19,20}. Im folgenden werden die Funktionen kurz skizziert und die wichtigsten Daten zusammengestellt.

2.1.1. Atomstrahlanlage

Fig. 1a zeigt eine schematische Darstellung der Apparatur. Der Wasserstoffatomstrahl wird in der üblichen Molekularstrahltechnik als Effusionsstrahl in einem differentiell gepumpten Vakuumsystem erzeugt.

Dazu wird zunächst molekularer Wasserstoff bei einem Druck von maximal 300 Pa (etwa 2,5 Torr) in einer Hochfrequenzentladung dissoziiert. Der Dissoziationsgrad beträgt bei diesen Druckbedingungen etwa 85%; mit zunehmendem Druck nimmt er jedoch stark ab, so daß die Anwendung der Düsenstrahltechnik in diesem Fall nicht zu einer Intensitätserhöhung im Atomstrahl führen würde. Der H-Atomstrahl ist also weitgehend ein reiner Effusionsstrahl mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung mit der Temperatur der Entladungsrohröffnung.

Durch die Öffnung der Entladungsröhre und die Eintrittsblende zum zweiten Pumpraum wird der Atomstrahl geformt. Im zweiten Pumpraum durchläuft der Strahl dann zuerst einen Sechspolelektromagneten (mit einfahrbarer Mittelpunktsblende) und dann einen mechanischen Geschwindigkeitsselektor mit rotierenden Schlitzscheiben.

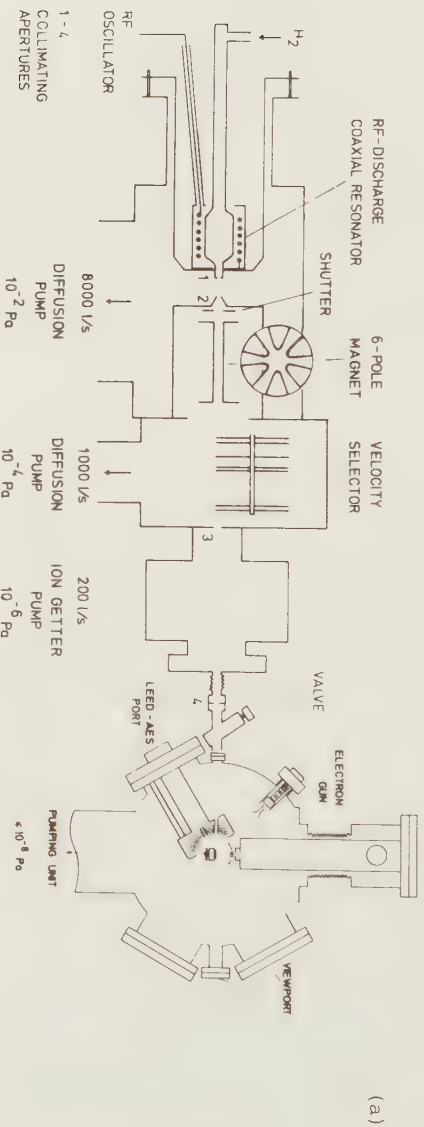
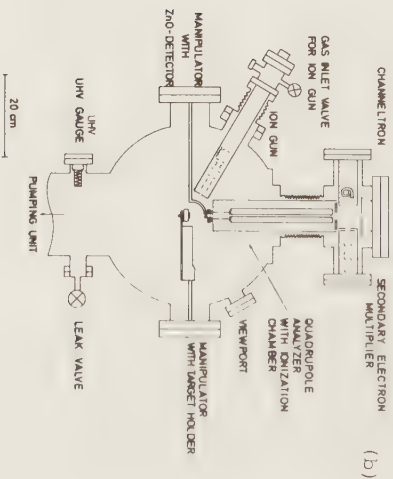


Fig. 1 : Schemabild der Apparatur

(a) Atomstrahlanlage mit differentielltem
Pumpsystem und anschließender UHV-Ana-
lysenkammer

(b) Schnitt durch die UHV-Kammer senkrecht
zur Achse des Atomstrahls



Das stark inhomogene Magnetfeld des Sechspolmagneten greift an den H-Atomen im Strahl mit der Kraft

$$(2.1) \quad \underline{F} = - \text{grad}(-\underline{\mu}_{\text{eff}} \cdot \underline{H}) = \underline{\mu}_{\text{eff}} \cdot \text{grad}(|\underline{H}|)$$

an und fokussiert so die eine Hälfte der Atome (mit $\mu_{\text{eff}} = -\mu_B$) zur Strahlachse hin, während die andere Hälfte nach außen abgelenkt wird. Bei einem idealen Sechspolmagneten hängt der Betrag der Feldstärke nur vom Abstand r von der Achse ab:

$$(2.2) \quad H(r) = (H_0/R_0^2) \cdot r^2 \quad \text{mit} \quad H_0 = H(R_0) ,$$

wenn R_0 der Radius der Magnetöffnung ist. Das bedeutet, daß die fokussierende Kraft $\underline{F}$ proportional dem Abstand r von der Achse ist:

$$(2.3) \quad \underline{F} = - 2 \cdot \mu_B \cdot (H_0/R_0^2) \cdot \underline{r} \quad \text{für} \quad \mu_{\text{eff}} = - \mu_B$$

Der Sechspolmagnet wirkt also auf die eine Komponente des H-Atomstrahls wie eine "Sammellinse". Blendet man achsennah fliegende Teilchen aus, auf die ja keine Kraft wirkt, so kann man einen hüllenspinpolarisierten Wasserstoffatomstrahl erzeugen. (Für Einzelheiten dazu siehe z.B. Ref.²¹⁾

Der auf den Magneten folgende Schlitzscheiben-Geschwindigkeitselektor arbeitet mit einem Auflösungsvermögen von $(\Delta v/v)_{\text{FWHM}} = 0,12$.²²

Der dritte Pumpraum stellt nur eine weitere differentielle Pumpstufe vor dem Eingang in die UHV-Kammer dar und ist von dieser durch ein Ventil abtrennbar.

2.1.2. UHV-Analysenkammer

Die Analysenkammer ist eine moderne, ausheizbare Ultrahochvakuumkammer. Gebaut wurde sie von RIBER S.A., Frankreich. Die Kammer wird gepumpt von einer edelgasstabilisierten Ionengetterpumpe (400 l/s) und einer Titansublimationspumpe mit Kryokaltwand. Das Anpumpen geschieht mit LN_2 -gekühlten Sorp-

tionspumpen und gestattet so das Erzeugen eines absolut öl-freien Ultrahochvakuums mit einem Enddruck von einigen 10^{-9} Pa (10^{-11} Torr). In situ stehen folgende Oberflächen-Analyse-methoden zur Verfügung:

2.1.2.1. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) beschießt man den Festkörper mit Primärionen (normalerweise Edelgas-ionen mit Energien im 1 keV-Bereich) und analysiert die entstehenden Sekundärionen nach ihrer Masse. Durch Reduktion der Primärionenstromdichte auf Werte von etwa 10^{-9} A/cm² kann diese Methode als weitgehend zerstörungsfrei angesehen werden, während sie immer noch eine extrem hohe Empfindlichkeit mit einer Nachweisgrenze von 10^{-5} einer Monolage²³ bietet. Allerdings sind die der Sekundärionenemission zugrundeliegenden physikalischen Prozesse noch weitgehend ungeklärt und verhindern damit zumeist direkte, quantitative Schlüsse. Für weitere Einzelheiten zu dieser Methode sei hier auf die einschlägige Literatur²⁴ verwiesen.

An instrumenteller Ausrüstung steht zur Verfügung:

- (i) Eine Ionenkanone zur Erzeugung der Primärionen (3M Company Mini Beam Ion Gun System). Der Primärionenstrahl (Durchmesser ≈ 150 μ m) kann dabei durch Ablenkplatten über eine größere Targetfläche (max. einige cm²) gerastert werden - abhängig von Primärionenenergie und Targetabstand. Durch Erhöhung der Primärionenstromdichte lassen sich Oberflächenschichten auch abtragen (sputtern) und die Oberfläche kann so von Verunreinigungen befreit werden.
- (ii) Ein HF-Quadrupolmassenspektrometer (Riber Q156), mit dem der Nachweis sowohl positiver als auch negativer Sekundärionen über eine nachgeschaltete Einzelionenzählung möglich ist.
- (iii) Eine Probenabbildungseinheit, mit der einerseits eine Targetstromabbildung und andererseits ein Bild der lateralen Verteilung der Sekundärionen zu erhalten ist. Damit läßt sich

in komfortabler und schneller Weise sicherstellen, welcher Teil der Probenoberfläche vom Primärionenstrahl getroffen wird (vgl. dazu auch Fig. 2).

2.1.2.2. Low Energy Electron Diffraction (LEED)

Elektronen mit einer Energie der Größenordnung 100 eV haben eine de Broglie-Wellenlänge ähnlich der von thermischen Atomstrahlen (d.h. Größenordnung $1 \text{ \AA}$), man kann also wieder mit Beugungserscheinungen bei der Streuung an Kristallgittern rechnen. Zudem haben Elektronen dieser Energie eine relativ geringe Eindringtiefe in den Festkörper, so daß das Beugungsbild der rückgestreuten Elektronen die Periodizitäten an der Festkörperoberfläche wiedergibt. Dazu filtert man die inelastisch gestreuten Elektronen in einem Gegenfeld aus, beschleunigt die elastisch gestreuten nach und erzeugt so in der Regel ein "Beugungsbild" auf einem Leuchtschirm. Die Adsorption von Gasen führt oft zum Auftauchen neuer Beugungsreflexe. Das bedeutet, daß in der adsorbierten Lage eine geordnete Struktur existiert, deren Periodizität von der Unterlage abweicht. Für eine komplette Strukturanalyse müssen auch die Intensitäten der Beugungsreflexe berücksichtigt werden. Das wird jedoch im allgemeinen durch das deutliche Auftreten von Mehrfachstreuungseffekten sehr erschwert (für weitere Einzelheiten siehe Ref.²⁵).

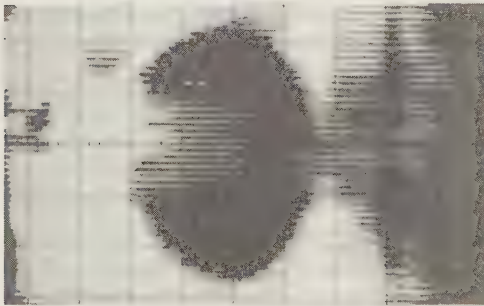
Für LEED steht in der UHV-Analysenkammer eine 4-Gitter-Optik (Riber OPR 304) mit koaxialer Elektronenkanone zur Verfügung.

2.1.2.3. Auger Elektronen Spektroskopie (AES)

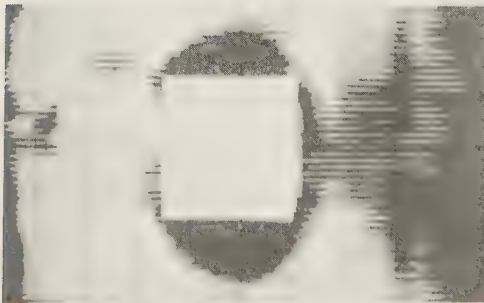
Wird ein Atom in einem inneren Niveau ionisiert (zum Beispiel durch ein Primärelektron geeigneter Energie), so wird das Loch in dieser inneren Schale durch den Übergang eines Elektrons von einem höheren Niveau wieder aufgefüllt werden. Die dabei freiwerdende Energie kann (in Konkurrenz zur γ -Emission)



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 : Der Nickeleinkristall mit (110)-Oberfläche

(a) Nickelkristall im "Magnetisierungshalter", der die Magnetisierung der Probe in der [001]-Richtung erlaubt.

(b) Durch Rastern des Primärionenstrahls erhaltene Targetstromabbildung; Orientierung der Probe wie in (a): Der Ni-Kristall erscheint als Oval, da die elektronische Entzerrung (Korrektur auf den flachen Einfallwinkel der Primärionen) nicht ganz vollständig durchgeführt ist.

(c) Abbildung wie in (b), zusätzlich ist der mit SIMS untersuchte Oberflächenbereich elektronisch im Bild markiert.

auf ein weiteres gebundenes Elektron übertragen werden, das dann mit einer charakteristischen Energie den Festkörper als sogenanntes "Auger-Elektron" verlassen kann²⁵. Bei den leichten Elementen und bei Energien kleiner als 10^3 eV dominiert dieser Effekt. Im Experiment geht man meist so vor, daß man die zweite Ableitung der Energieverteilung der emittierten Sekundärelektronen mißt, um die Augerelektronen deutlicher gegenüber den Untergrundelektronen hervorzuheben.

Mit der LEED-Optik läßt sich natürlich auch über die Variation des Gegenfeldes die Energieverteilung der rückgestreuten Elektronen bestimmen. Bei geeigneter Wahl der Gegenspannung (Gleichspannung mit überlagerter Wechselspannung) kann man in der "Lock-in"-Technik direkt die zweite Ableitung der Energieverteilung erhalten. Dafür steht ein Lock-in-Verstärker (PAR 124A) zur Verfügung.

2.1.2.4. Detektor für Atomstrahl

Zum Nachweis der gestreuten Wasserstoffatome wurde ein Zinkoxid-Einkristall verwendet. Diese Nachweismethode²⁶ nutzt die Zunahme der Oberflächenleitfähigkeit von ZnO-Kristallen, wenn atomarer Wasserstoff an der Oberfläche ionosorbiert wird. Man findet, daß die Leitfähigkeitsänderung $d\sigma/dt$ bei Beginn des Wasserstoffbeschusses in sehr guter Näherung proportional ist zur auftreffenden Atomstrahlintensität:

$$(2.4) \quad \left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{t=0} \propto \frac{\text{Zahl der H-Atome}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}}$$

Nach jeder Messung muß die Detektoroberfläche durch Ausheizen regeneriert werden. Es wird deshalb ein elektronisch gesteuertes zyklisches Meßverfahren verwendet. Ein Zyklus besteht aus Messen, Ausheizen und Kristallabkühlen und dauert etwa 15 Sekunden. Während des Ausheiz- und Abkühlvorgangs ist der Atomstrahl durch einen Shutter zwischen erstem und zweitem Pumpraum unterbrochen.

Die Vorteile des ZnO-Detektors sind:

- a) Kleine Nachweisfläche (1mm x 0,3mm), dadurch
- b) gute Winkelauflösung (je nach Anordnung $0,5^\circ$ bis $1,5^\circ$)
- c) Selektivität für atomaren Wasserstoff
- d) Hohe Empfindlichkeit (Nachweisgrenze bei 10^{11} Atomen/cm².s bei maximaler Intensität des Atomstrahls von etwa $5 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm² s)

Der ZnO-Detektor ist auf einem 360° -Manipulator (Varian M981) montiert, der auch in den drei Raumrichtungen bewegt werden kann. So lassen sich sowohl Streuverteilungen in der Einfallsebene (vgl. Kap. 2.3) als auch außerhalb der Einfallsebene aufnehmen.

2.2. Die Ni(110)-Probe

Die Geometrie der Ni(110)-Oberfläche ist in Fig. 3 dargestellt.

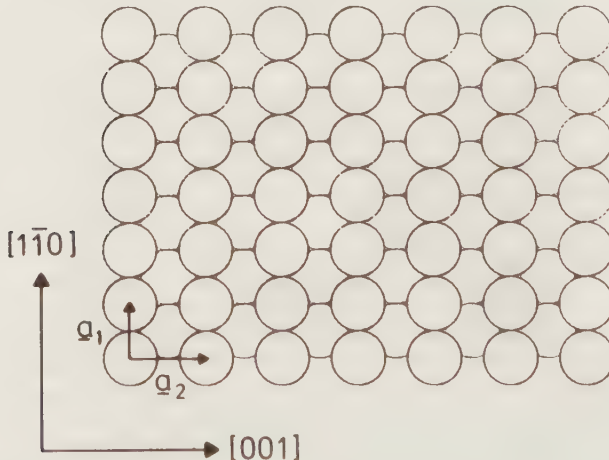


Fig. 3 : Aufsicht auf die Ni(110)-Oberfläche im Billardkugelmodell. Die Gitterkonstante in $[1\bar{1}0]$ -Richtung beträgt $a_1 = 2,5 \text{ \AA}$, in $[001]$ -Richtung $a_2 = 3,52 \text{ \AA}$.

2.2.1. Probenvorbehandlung

Die Nickelprobe wurde von C. Rau (Sektion Physik der Universität München) hergestellt. Sie hat einen Durchmesser von 14 mm und eine Dicke von 1,3 mm. Über die Herstellung ist bekannt, daß die Probe mit einer Wolframdraht-Säge und mit Korundpulver von einem aus NiS hergestellten Nickel-einkristall abgeschnitten wurde. Sie wurde dann auf einer Zinnplatte mit Diamantpulver verschiedener Körnung geschliffen und poliert, danach mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln gereinigt und anschließend vier Stunden lang bei 1570 K in Wasserstoffatmosphäre unter Normaldruck gegläht.

Die weiteren Schritte der üblichen Reinigungsprozeduren im Ultrahochvakuum nach Einbau der Probe in die Apparatur wurden bereits früher von Estel²⁷ mit SIMS und AES ausführlich untersucht. Weiterhin wurde mit Hilfe des Laue-Verfahrens sichergestellt, daß die (110)-Oberfläche auf mindestens 0,5° genau orientiert ist.

2.2.2. Halterung der Probe

Die Nickelprobe wurde auf einen Halter montiert, der Heizen bis etwa 2300 K und Kühlen bis etwa 140 K erlaubt, und der mit einem Manipulator (Riber TUM3) in den drei Raumrichtungen bewegt werden kann. Ferner sind zwei Rotationen möglich, und zwar (i) um eine Achse in der Targetoberfläche (zur Variation des Einfallswinkels des Atomstrahls) und (ii) um die Oberflächennormale (zur Variation des Azimutwinkels). Die Temperatur der Ni-Probe wurde mit einem seitlich an den Kristall angepunkteten NiCr-Ni-Thermoelement gemessen.

In den Experimenten, bei denen der Ni-Kristall magnetisiert wurde, war die Nickelprobe als "Shunt" zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten montiert. Auf den Eisenkern waren 60 Wicklungen aufgebracht, durch die ein Strom von

maximal $I_m = 20$ A geschickt wurde. Die magnetische Flußdichte im Nickel wurde aus Induktionsmessungen zu $B_m \approx 1$ T abgeschätzt.

2.2.3. Reinigung der Probenoberfläche

Die anfängliche Reinigungsprozedur des Nickeleinkristalls in der UHV-Kammer bestand, wie auch schon von Estel²⁷ beschrieben, zunächst aus einem mehrstündigen Hochheizen der Probe bis auf 1100 K. Dann folgten abwechselnd Argonionenbeschuß ($E_p = 2$ keV, Ionendosis $I_D = 5 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm²) und Tempern der Probe. Dieses anschließende Hochheizen (ca. 15 Minuten auf 770 K, dann mehrere Stunden auf 620 K) soll einerseits die von den Argonionen gesputterte Oberfläche wieder glätten, andererseits im Volumen vorhandene Fremdatome (hauptsächlich Kohlenstoff und Schwefel) an die Oberfläche diffundieren lassen.

Nach einer Gesamt-Sputterzeit von etwa 120 Stunden (entsprechend einer totalen Ionendosis von etwa $I_D = 6 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm²) war das Volumen unter der Oberfläche offenbar so sehr an Fremdatomen verarmt, daß auch nach längerem Tempern der Schwefelpeak im Sekundärionenspektrum bei konstant niedriger Zählrate blieb.

Die so behandelte Ni(110)-Oberfläche konnte bei einer Temperatur von 570 K bis 620 K und einem Restgasdruck von $p = 1 \cdot 10^{-8}$ Pa (etwa 10^{-10} Torr) über einige Tage praktisch frei von Verunreinigungen gehalten werden, was weitgehend mit den Angaben von Estel²⁷, Germer und McRae²⁸ und Christmann et al.²⁹ übereinstimmt.

Neben der Überwachung der Ni(110)-Oberfläche auf Reinheit mit Hilfe von SIMS, wurde die Oberfläche auch durch die Schärfe der LEED-Reflexe und anhand der Streuerverteilungen mit atomarem Wasserstoff auf die Reinheit überprüft. Über diese Messungen wird dann im folgenden berichtet. Auf die Kontrolle mit AES wurde weitgehend verzichtet, da der hochenergetische

Elektronenstrahl durch Dissoziation von CO auf der Oberfläche eine Kohlenstoffkontamination erzeugen kann. Dieser Effekt wurde durch eigene Messungen bestätigt, zumal CO einen Hauptbestandteil der Restgaszusammensetzung bildet. Er ist aber auch in der Literatur bereits ausführlich beschrieben³⁰⁻³³.

2.3. Streugeometrie für den Atomstrahl

Fig. 4 zeigt die in Gas-Oberflächen-Streuexperimenten übliche Streugeometrie: Durch den einfallenden Strahl und die Streuflächennormale (in z-Richtung) wird die Einfallsebene definiert. Einfallswinkel θ_i und Streuwinkel θ_{sc} werden von der Oberflächennormalen aus gemessen, und der Azimutwinkel gibt an, um welchen Winkel die Streufläche um die Streuflächennormale gedreht wurde, wenn bei der Ausgangsstellung ($\gamma = 0$) die $[001]$ -Kristallachse in der Einfallsebene lag.

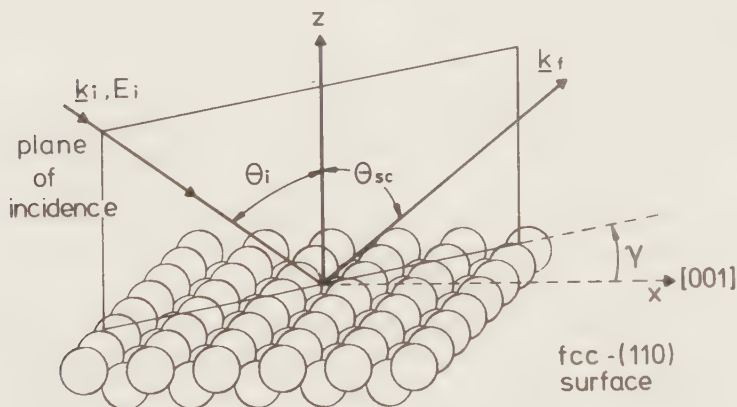


Fig. 4 : Die den Streuexperimenten zugrunde liegende Streugeometrie mit Festlegung der Achsen des verwendeten Koordinatensystems.

3. STREUUNG VON ATOMAREM WASSERSTOFF AN DER REINEN UND ADSORBATBEDECKTEN Ni(110)-OBERFLÄCHE

Bei der Atomstrahlstreuung kann man nach den folgenden Streuprozessen klassifizieren, die sich durch ihre verschiedenen typischen Winkelverteilungen unterscheiden lassen:

(i) Die elastische Streuung:

Man erhält rückgestreute Intensität in Spiegelrichtung ((0,0)-Beugungsordnung) und evtl. in höheren Beugungsordnungen, die dann die Periodizität der Oberfläche wiedergeben. Die Form der "Beugungspeaks" ist im wesentlichen durch die Form des einlaufenden Strahls und bei den höheren Beugungsordnungen auch durch die Geschwindigkeitsverteilung im Strahl bestimmt.

(ii) "Quasi-elastische" oder "schwach inelastische" Streuung:

Die Spiegelrichtung ist noch die Vorzugsrichtung, aber die Intensitätsverteilung um diese Richtung ist durch "schwach" inelastische (z.B. Ein-Phonon-Austausch) und "inkohärent elastische" Prozesse mehr oder weniger verbreitert³⁴.

(iii) Total inelastische Streuung:

Dabei wird das ankommende Teilchen von der Oberfläche "eingefangen" und verweilt lange genug auf ihr, um vollständigen Energie- und Impulsaustausch zu erreichen. Die Winkelverteilung ist dann unabhängig vom Einfallswinkel und meist cosinus-förmig.

(iv) Reaktive Streuung:

Es verlassen Teilchen die Oberfläche, die in einer chemischen Reaktion auf der Oberfläche gebildet wurden.

Welche Informationen über das System Gas/Oberfläche lassen sich nun aus solchen Experimenten erhalten? Es sind dies - zumindest prinzipiell - Aufschlüsse i) über die Oberflächenstruktur und das Gas-Oberflächen-Wechselwirkungspotential, ii) über das Phononenspektrum an der Oberfläche und iii) über Kinetik und Mechanismus von Adsorption und Desorption bzw. von Oberflächenreaktionen.

Im folgenden wird gezeigt, daß im Falle der Streuung von atomarem Wasserstoff an der reinen und adsorbatbedeckten Ni(110)-Oberfläche alle diese verschiedenen Streuprozesse eine wichtige Rolle spielen. In diesem Kapitel werden jedoch zunächst nur die Ergebnisse genauer diskutiert, die man aus der Untersuchung der elastischen Streuung erhält.

3.1. Streuung an der reinen Ni(110)-Oberfläche

An der reinen Ni(110)-Oberfläche (Reinigungsprozedur siehe Kap. 2.2.3) wurde mit atomarem Wasserstoff praktisch nur reaktive Streuung beobachtet:

Die Messung der Winkelverteilung des rückgestreuten atomaren Wasserstoffs mit dem ZnO-Detektor ergab nur eine sehr intensitätsschwache Cosinus-Verteilung (vgl. dazu auch Fig. 7). Nach Integration über den Halbraum kann man als Obergrenze für die Zahl der in die Cosinus-Verteilung gestreuten Wasserstoffatome etwa 2 Prozent der auftreffenden Atome angeben. Zum Vergleich dazu wurde der Wasserstoffatomstrahl auch an einer polykristallinen, ungereinigten Eisenoberfläche des Targethalters gestreut. Dabei ergab sich, daß hier (85 ± 15) Prozent der einfallenden Atome in eine Cosinus-Verteilung gestreut wurden.

Weiter zeigte sich im Falle der reinen Nickeloberfläche bei der massenspektrometrischen Analyse der Restgaszusammensetzung ein sofortiger, starker Anstieg im H_2 -Signal, sobald der H-Atomstrahl die Nickelprobe traf. Diese Zunahme der H_2^+ -Zählrate war gut vergleichbar mit der, die man bei Einlaufen des undissoziierten H_2 -Molekularstrahls in die UHV-Kammer unter sonst gleichen Bedingungen erhielt. Zum Vergleich wieder die bereits erwähnte Eisenoberfläche: Beim Auftreffen des Atomstrahls konnte keine merkliche Zunahme des H_2 -Signals festgestellt werden.

Dieses Verhalten der Ni(110)-Oberfläche war in dem untersuchten Temperaturbereich von 290 K bis 670 K unverändert.

Bei der Streuung von atomarem Wasserstoff an der reinen Ni(110)-Oberfläche tritt also praktisch nur reaktive Streuung auf und das heißt hier, daß die ankommenden Wasserstoffatome rekombinieren und die Oberfläche nahezu vollständig als H_2 -Moleküle verlassen. Eine genauere Diskussion dieses Streuverhaltens erfolgt in Kap. 4.

3.2. Streuung an einer Schwefelbedeckung

3.2.1. Präparation der Oberfläche

Der Schwefel bildet (zusammen mit Kohlenstoff) die Hauptverunreinigung in Nickelproben. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß hochreines Nickel meist aus Nickelsulfid hergestellt wird. Selbst bei einer an der Oberfläche gereinigten Nickelprobe genügt meist kurzes Hochheizen auf etwa 1100 K, um Schwefel aus dem Volumen an die Oberfläche zu bringen. Dort bildet er dann eine Struktur aus, die im LEED-Bild deutlich als $c(2 \times 2)$ -Struktur zu identifizieren ist^{30,35,36}. Eine weitere Möglichkeit eine Schwefelbedeckung zu erzeugen ist das Angebot von Schwefelwasserstoff aus der Gasphase. Auch hierbei zeigt sich in LEED die $c(2 \times 2)$ -Struktur^{35,37-40}. Allerdings hat erst kürzlich Mróz⁴¹ darauf hingewiesen, daß schon allein Elektronenbeschuß die Diffusion von Schwefel an die Oberfläche induzieren kann.

Für die hier beschriebenen Experimente wurden beide Verfahren angewandt, wobei in beiden Fällen in LEED die typische $c(2 \times 2)$ -Struktur beobachtet wurde. Allerdings zeigten die beobachteten Strukturen ein unterschiedliches "Splitting"-Verhalten der LEED-Reflexe, das auch von Rivan³⁶ beschrieben und von Mróz⁴⁰ zu deuten versucht wurde. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Atomstrahlstreuung, die für die beiden Präparationsmethoden (Präparation I: Diffusion des Schwefels aus dem Volumen an die Oberfläche; Präparation II: Angebot von H_2S aus der Gasphase) völlig verschieden waren, wird dies weiter unten noch ausführlich diskutiert werden.

3.2.2. Streuung an Schwefelbedeckung (Präparation I)

Im folgenden wird von Experimenten berichtet, die an einer Schwefelbedeckung auf der Ni(110)-Oberfläche vorgenommen wurden, die durch Hochheizen der Ni-Probe erzeugt wurde.

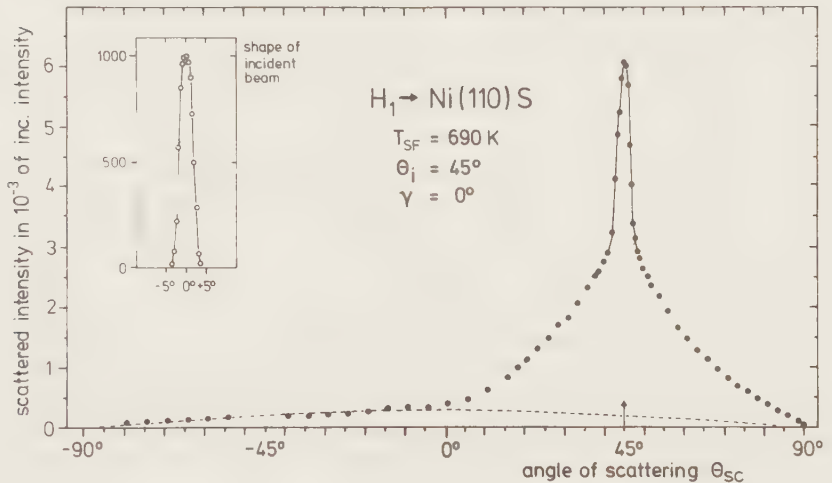


Fig. 5 : Typische Winkelverteilung der von der Ni(110)S-Oberfläche zurückgestreuten Wasserstoffatome. Die gestrichelten Linien deuten die Trennung des elastischen, des quasielastischen und des unelastischen (cos-Verteilung) Anteils an. Zum Vergleich ist die Form des einlaufenden Atomstrahls mit angegeben.

Eine typische Winkelverteilung der gestreuten Wasserstoffatome zeigt Fig. 5. Man kann an dieser Verteilung deutlich ihre Zusammensetzung aus

- (i) elastischer Streuung (Peak in Spiegelrichtung mit der Form des einlaufenden Strahls),
- (ii) quasielastischer Streuung (breite Verteilung um die Spiegelrichtung) und

(iii) total inelastischer Streuung (Cosinus-Verteilung) erkennen. In Fig. 5 ist die Abtrennung von elastischer und quasielastischer Streuung nach der sog. "Mesa"-Korrektur vor-

genommen. Bei dieser Korrekturmethode wird der elastisch gespiegelte Strahl in der Winkelverteilung an der Stelle vom inelastischen Untergrund abgetrennt, an der er die maximale Breite des einlaufenden Strahls (gemessen in der Einfallsebene) erreicht. Eine ausführliche Diskussion der Möglichkeiten, solche Streuverteilungen nach ihren verschiedenen Anteilen zu entfalten, findet sich bei Meckler⁴².

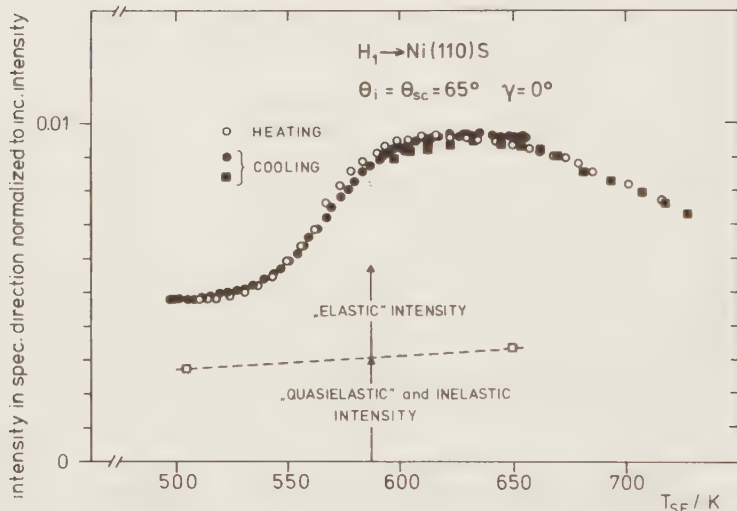


Fig. 6 : Temperaturverhalten der an der Ni(110)S-Oberfläche in Spiegelrichtung gestreuten H-Intensität. Für zwei Temperaturen ist aus den kompletten Winkelverteilungen der Anteil der quasi- und inelastisch in Spiegelrichtung gestreuten Intensität bestimmt und eingezeichnet. Er zeigt eine bei weitem nicht so starke Temperaturabhängigkeit wie der elastische Anteil.

Fig. 6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Intensität in Spiegelrichtung bei wiederholtem Hochheizen und Abkühlen der Ni-Probe im Temperaturbereich zwischen 500 K und 725 K bei Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten von 4 K/min. Die Kurve hat zwei charakteristische Bereiche:

- (i) Bei Temperaturen über 630 K fällt die elastische Intensität in Spiegelrichtung ab. Das kann leicht erklärt

werden durch vermehrtes Auftreten inelastischer Effekte durch Zunahme der thermischen Gitterschwingungen. Dies kann durch einen Debye-Waller-Faktor beschrieben werden (vgl. Kap. 3.3.6.4)

- (ii) Bei Temperaturen unter 630 K sollte bei gleicher Argumentation wie in (i) die elastische Intensität mit abnehmender Temperatur weiter ansteigen. Es zeigt sich jedoch ein drastischer Abfall. Da die Stärke des Abfalls eindeutig mit der Intensität des auftreffenden H-Atomstrahls korreliert ist, wird dies mit Wasserstoffadsorption auf der Ni(110)S-Oberfläche erklärt.

In beiden Bereichen ist - auch bei deutlich höheren Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten - die gemessene Intensität unabhängig davon, ob sie beim Aufheizen oder beim Abkühlen gemessen wird. Für die höheren Temperaturen gilt dies nur, wenn die Ni-Probe nicht längere Zeit auf Temperaturen über 750 K aufgeheizt wird; denn dann verändern sich entweder Zusammensetzung oder Struktur der Oberfläche, was sich in irreversiblen Änderungen des Kurvenverlaufs in der Darstellung wie in Fig. 6 ausdrückt. Solche Veränderungen der Oberfläche wurden von verschiedenen Autoren beobachtet^{30,36-41,43}. Andererseits bedeutet dies für die Wasserstoffadsorption bei Oberflächentemperaturen unter 630 K, daß jene weitgehend reversibel ist und daß sich das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht unter den gegebenen Atomstrahlbedingungen relativ rasch einstellt.

3.2.3. Streuung an Schwefelbedeckung (Präparation II)

Nach vielfachen Sputter-Ausheiz-Zyklen (vgl. Kap. 2.2.3) zur Reinigung des Nickelkristalls kann das Kristallvolumen unter der gereinigten Oberfläche so an Schwefel verarmt sein, daß während des Hochheizens auf 1100 K nicht mehr genügend Schwefel an die Oberfläche gelangt um dort über größere Bereiche eine geordnete Struktur zu erzeugen⁴³. Dann läßt sich eine

Schwefelbedeckung nur noch durch ein Angebot (z.B. von H_2S) aus der Gasphase erreichen.

Bereits nach einer Dosis von 2 Langmuir H_2S ($1 \text{ L(angmuir)} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) - erreicht durch einen H_2S -Partialdruck von $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ ($2 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$) für 100 Sekunden bei einer Oberflächentemperatur von 465 K und einem Restgasdruck von $2 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$ ($1,5 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}$) - war in LEED eine $c(2 \times 2)$ -Struktur zu erkennen. Allerdings war der $(1/2, 1/2)$ -Reflex relativ unscharf im Vergleich zu den Grundgitterreflexen. Dagegen unterschieden sich die Winkelverteilungen des rückgestreuten Wasserstoffs drastisch von denen, die von der Schwefelbedeckung nach Präparationsmethode I erhalten worden waren: Es war nur eine sehr intensitätsschwache und breite Verteilung um die Spiegelrichtung zu erhalten. Diese zeigte im Temperaturbereich von 750 K bis 300 K eine mit fallender Temperatur stetig wachsende Tendenz, blieb aber trotzdem sehr intensitätsschwach. Dieses Verhalten änderte sich auch nicht wesentlich bei Erhöhung der H_2S -Dosis bis zu maximal 20 L, während in LEED dabei ein zunehmendes Splitting der $(1/2, 1/2)$ -Reflexe der $c(2 \times 2)$ -Struktur in $[01]$ -Richtung auftrat. Nach der Maximaldosis von 20 L war in LEED bei manchen Energien sogar ein Splitting aller Reflexe zu sehen. In LEED kann man dies zurückführen auf die Ausbildung von Antiphasendomänen, die nicht über einen Vektor des Grundgitters korreliert sind²⁵, und deutet es als verstärktes Inselwachstum^{30,40}. Dabei kann es dann auch zu einer Mehrschichtenadsorption kommen. Diese Vermutung wird auch durch Bradley et al.⁴⁴ gestützt, die festgestellt haben, daß trotz des Angebots einer "beliebig" hohen H_2S -Dosis in AES immer noch ein Nickelpeak zu sehen war. Dieses Verhalten stand im Gegensatz zu der von diesen Autoren ebenfalls erzeugten Kohlenstoffbedeckung, wo bei hinreichendem Angebot der Ni-Peak vollkommen zum Verschwinden gebracht werden konnte.

Die Ergebnisse der Atomstrahlstreuung muß man dann so interpretieren, daß in diesem Fall die rückgestreuten Wasserstoffatome von "Schwefelinseln" mit eigenem (und von der Nickelunterlage abweichendem) Streuverhalten stammen. Im Falle der durch Dif-

fusion aus dem Volumen gebildeten Schwefelbedeckung erhält man dagegen offenbar über größere Bereiche eine geordnete $c(2 \times 2)$ -Struktur. Diese Struktur ist relativ "offen" (d.h. max. 3 S-Atome auf 9 Ni-Oberflächenatome in der Einheitszelle; vgl. dazu auch Fig. 14) und man kann einen deutlichen Einfluß des Ni-Substrats auf die Wechselwirkung des atomaren Wasserstoffs mit der Oberfläche erwarten.

Wegen der Schwierigkeiten bei der Präparation der Schwefelbedeckung aus der Gasphase wurde das Streuverhalten des atomaren Wasserstoffs nicht eingehender untersucht. Vielmehr richtete sich dann das Hauptinteresse auf die reproduzierbarer zu präparierende Kohlenstoffbelegung. Die an dieser Oberfläche erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden Kapitel beschrieben.

3.3. Streuung an einer Kohlenstoffbedeckung

3.3.1. Präparation der Oberfläche

Zusammen mit dem Schwefel bildet der Kohlenstoff die Hauptverunreinigung in den hochreinen Nickelkristallen. Da der Schwefel die "hartnäckigere" Verunreinigung bildet, wird die Oberfläche von Kohlenstoff im Verlauf der Reinigungsprozeduren meist früher befreit. So wurde auch in der Literatur zunächst Kohlenstoff nur im Zusammenhang mit Schwefel beobachtet und die $c(2 \times 2)$ -Struktur in LEED allein dem Schwefel zugeordnet³⁰. Adsorbatstrukturen in LEED, die alleine dem Kohlenstoff zuzuordnen sind, wurden dann, ausgehend von einer reinen Ni(110)-Oberfläche, beim Angebot von Äthylen aus der Gasphase von Madix et al.⁴⁵⁻⁴⁹ bzw. bei Methanangebot von Schouten et al.^{50,51} beobachtet.

Dabei wurden (2×1) , (2×3) und (4×5) -Überstrukturen gefunden. Dafür war eine Dosis von etwa 12 L Äthylen bei einer Oberflächentemperatur von 510 K⁴⁹ bzw. eine Dosis von $6 \cdot 10^7$ L Methan bei 550 K⁵¹ notwendig. Eine ausführliche Übersicht

über die auf Ni(110) gefundenen Adsorbat-Strukturen findet man bei Somorjai und Van Hove⁵².

Unter den angegebenen Bedingungen wird aus der Analyse von Linienformen der AES-Signale auf eine "karbidische" Bindung des Kohlenstoffs an die Nickelunterlage geschlossen, d.h., daß die Bindung Ni - C dominiert. Wird Äthylen jedoch bei höheren Oberflächentemperaturen (≥ 700 K) lange genug angeboten, so wird auch die Bildung von "Graphit"-Lagen beobachtet, d.h., daß dann die C - C - Bindung dominiert⁵³.

Im folgenden wurde die Kohlenstoffbedeckung dadurch erzeugt, daß aus der Gasphase angebotenes Äthylen ($p = 5,3 \cdot 10^{-6}$ Pa = $4 \cdot 10^{-8}$ Torr) auf der vorher gereinigten Ni(110)-Oberfläche bei einer Temperatur von 520 K gecrackt wurde. Einerseits braucht man dazu eine um Größenordnungen geringere Dosis als im Falle des Methans, zum anderen lagen für das System Äthylen/Nickel bereits umfangreiche Voruntersuchungen mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie vor⁵⁴. Die mit SIMS erhaltenen Ergebnisse sind in weitgehender Übereinstimmung mit den Resultaten von Zuhr und Hudson⁵⁵, die die Wechselwirkung von Äthylen mit der Ni(110)-Fläche in einer Kombination von "Modulated Beam Mass Spectrometry" mit AES untersuchten. Diese Autoren fanden im Temperaturbereich zwischen 425 K und 625 K die Adsorption von C_2H_4 begleitet von einer Wasserstoffentwicklung, die einer kompletten Dehydrierung entspricht. Allerdings schlossen sie auf eine Sättigungsbedeckung von einem Kohlenstoffatom pro Einheitszelle auf der Oberfläche.

3.3.2. Streuverhalten bei Variation des Bedeckungsgrads

Fig. 7 zeigt die Veränderung in den beobachteten Winkelverteilungen des rückgestreuten atomaren Wasserstoffs bei zunehmender Dosis des angebotenen Äthylens. Dabei erwies es sich als notwendig, nach jedem Gaseinlaß die Ni-Probe mindestens 20 Stunden bei 620 K zu tempern. Nach dieser Temperung blieben die gezeigten Winkelverteilungen bei einem

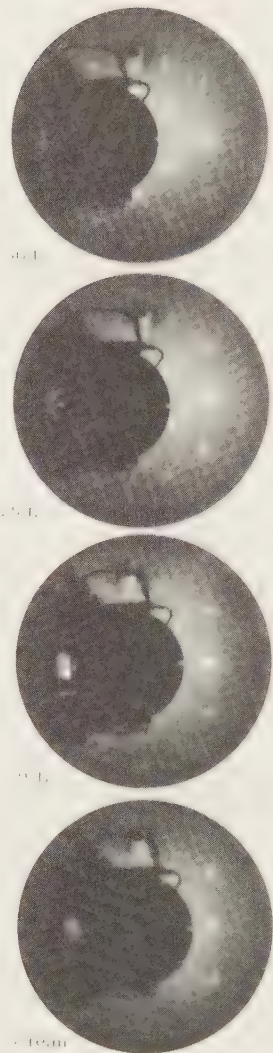
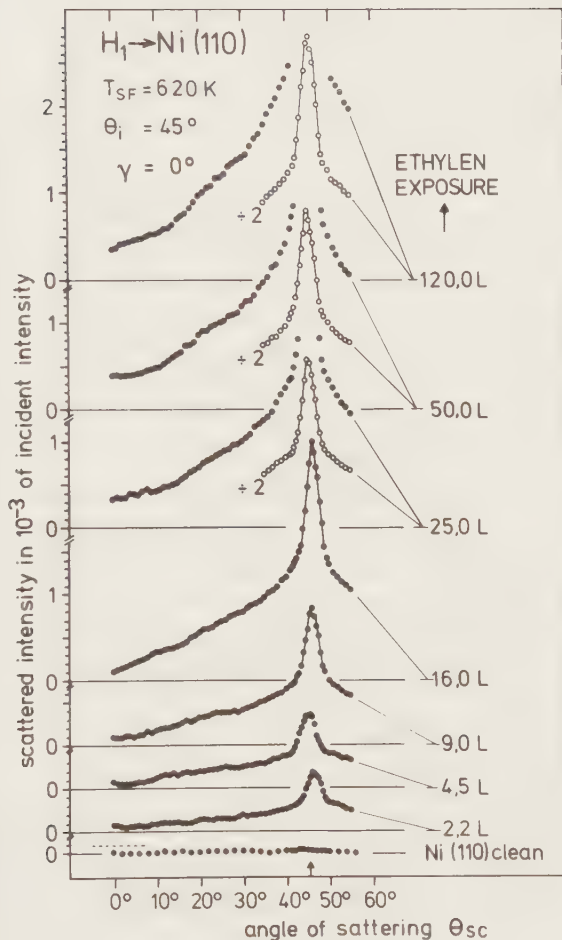


Fig. 7 : Dargestellt ist die Veränderung der Winkelverteilungen der rückgestreuten H-Atome mit zunehmender Dosis des angebotenen Äthylens. Ausgegangen wurde von der reinen Ni(110)-Fläche, die praktisch keine H-Atome zurückstreut. Die gestrichelte Linie gibt das H-Untergrundsignal an, wenn der H-Strahl in die Kammer einläuft ohne die Ni(110)-Oberfläche zu treffen.

Daneben sind einige LEED-Aufnahmen ($E_p = 145$ eV) zu den entsprechenden H-Atom-Winkelverteilungen gezeigt. Ausgehend von der (1x1)-Struktur der reinen Ni(110)-Fläche erkennt man die immer deutlicher werdende c(2x2)-Struktur der Adlage (vgl. Fig.14)

Restgasdruck von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ Pa (etwa 10^{-10} Torr) über einige Tage stabil. In Fig. 7 sind auch einige den jeweiligen Bedeckungen entsprechende LEED-Bilder gezeigt, in denen man deutlich die Ausbildung der $c(2 \times 2)$ -Struktur erkennt. In einem vorangegangenen Meßlauf wurde die Ni-Probe ohne vorhergehendes Äthylenangebot etwa 60 Stunden bei 620 K getempert, ohne daß anschließend in LEED etwas anderes als die (1×1) -struktur der reinen Ni(110)-Oberfläche beobachtet werden konnte. Damit ist sichergestellt, daß die gezeigte Struktur tatsächlich nur durch die Kohlenstoffbedeckung hervorgerufen wird und nicht etwa durch aus dem Volumen an die Oberfläche diffundierte Verunreinigungen. Allerdings kann die Möglichkeit einer Rekonstruktion der Ni(110)-Fläche durch die C-Bedeckung hier nicht ausgeschlossen werden, jedoch gibt es auch in der Literatur dafür keine Hinweise.

Aus Fig. 7 ist auch zu ersehen, daß, ausgehend von der reinen Ni(110)-Oberfläche - die praktisch keinen atomaren Wasserstoff zurückstreut - mit zunehmender Äthylendosis (und also mit zunehmender Kohlenstoffbedeckung) die Anteile, sowohl der unelastischen, als auch der quasi-elastischen und der elastischen Streuung ($(0,0)$ -Beugungsordnung) stetig zunehmen. Bei einem konstanten Einfallswinkel $\theta_i = 45^\circ$ ist dann vor allem bei den höheren Bedeckungen bei Streuwinkeln θ_{sc} zwischen 20° und 30° auf der Flanke des quasielastischen Anteils das Auftreten eines breiten Peaks zu erkennen, der auf Beugung höherer Ordnung zurückgeführt werden kann. Dies wird in Kap. 3.3.5 noch genauer untersucht.

In Fig. 8 ist der elastische Anteil in Spiegelrichtung als Funktion der Äthylendosis nochmals dargestellt. Man erkennt, daß er bis etwa 25 L C_2H_4 nahezu linear ansteigt und dann bei höheren Dosen offenbar in eine Sättigung übergeht. In Kap. 3.3.3 wird man sehen, daß die Höhe des elastischen Anteils durchaus ein gutes Maß für die Oberflächenbedeckung mit Kohlenstoff darstellt. Der Beginn des Sättigungsverhaltens liegt im übrigen ziemlich genau bei der Äthylen-Dosis, bei der auch Madix et al.^{46,49} mit Hilfe von AES das Eintreten der Sättigung beobachteten.

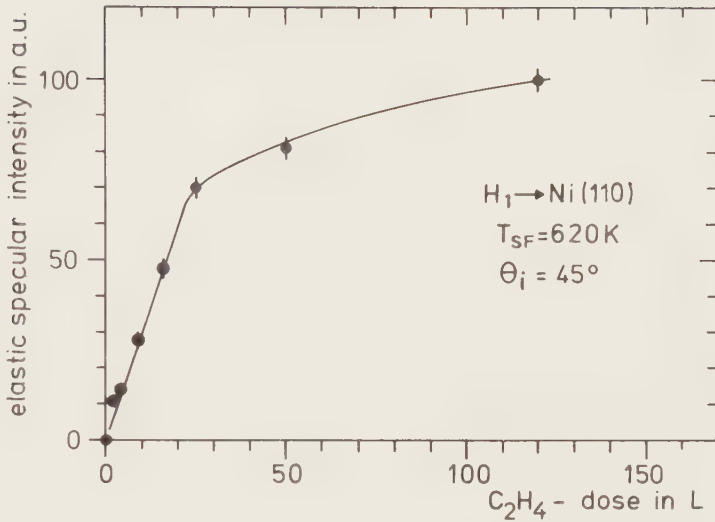


Fig. 8 : Abhängigkeit der elastisch gespiegelten H-Atomintensität von der angebotenen Äthylendosis in Langmuir ($1 L = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot s = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot s$). Die dargestellten Punkte sind aus den Winkelverteilungen von Fig. 7 gewonnen, die eingezeichnete Kurve soll nur eine Hilfslinie zur Verdeutlichung des Trends sein.

Eine Abschätzung der rückgestreuten Intensität an atomarem Wasserstoff ergibt, daß bei 620 K maximal 25% der einlaufenden Wasserstoffatome in die Cosinus-Verteilung, 5% in den quasi-elastischen und weniger als 1% in den elastischen Anteil gehen. Diese angegebenen Werte sind Obergrenzen und werden erst im Bereich der Sättigungsbedeckung erreicht.

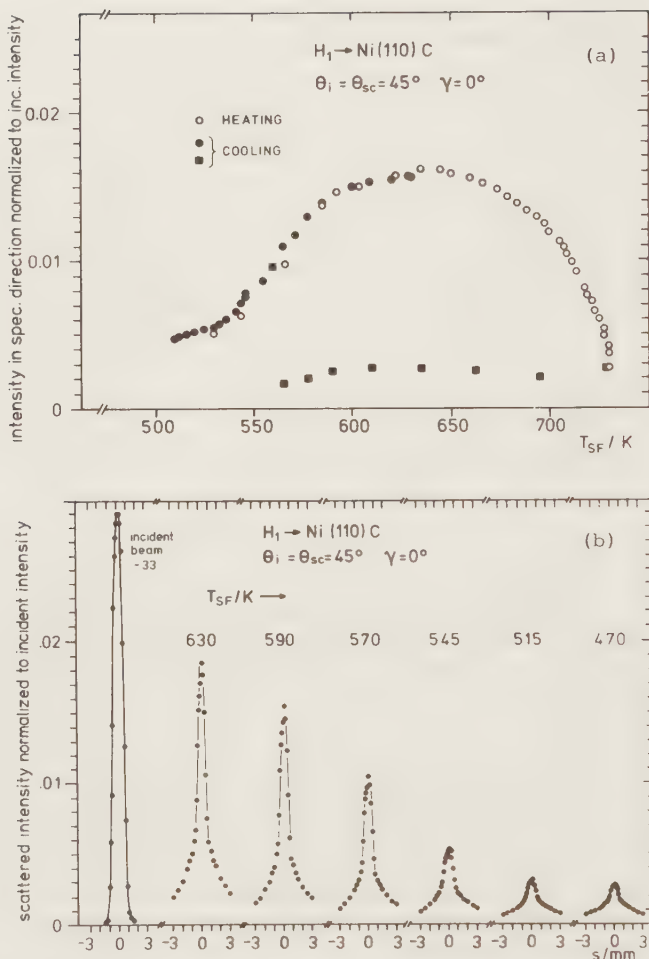


Fig. 9 : Temperaturverhalten der von der Ni(110)C-Oberfläche rückgestreuten H-Atom-Intensität. In (a) erkennt man deutlich den irreversiblen Intensitätsverlust nach Abkühlen der Ni-Probe, ausgehend von $T_{SF} = 730$ K. Damit ist verbunden das völlige Verschwinden der in LEED beobachteten $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. Für den reversiblen Bereich ($T_{SF} < 630$ K) sind in (b) bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Winkelverteilungen (senkrecht zur Einfallsebene!) gezeigt. Durch Vergleich mit der Form des einfallenden Strahls kann man einen Eindruck über das Verhältnis von elastisch gestreuter zur Gesamt-Intensität erhalten.

3.3.3. Streuverhalten bei Variation der Oberflächentemperatur

Das Verhalten der in Spiegelrichtung gestreuten Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur der Ni-Probe, wie es in Fig. 9 gezeigt ist, ähnelt im Bereich von 500 K bis 630 K in auffallender Weise dem entsprechenden Verhalten bei der Streuung von der mit Schwefel bedeckten Oberfläche (vgl. Fig. 6 ; Kap. 3.2.2). Es zeigt sich in diesem Temperaturbereich auch hier eine völlig reversible Wasserstoffadsorption, bei der sich das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht unter den gegebenen Atomstrahlbedingungen ebenfalls rasch einstellt. Dieses völlig äquivalente Verhalten von Schwefel- und Kohlenstoffbedeckung gegenüber Wasserstoffadsorption läßt schon hier vermuten, daß für die H-Adsorption weniger die speziellen Adsorbate Schwefel oder Kohlenstoff verantwortlich sind, sondern vielmehr das Substrat, also die Ni(110)-Oberfläche dabei die dominierende Rolle spielt.

Ein gravierender Unterschied zur Schwefelbedeckung ergibt sich jedoch bei Temperaturen über 660 K. Nach Hochheizen über diese Temperatur hinaus geht die rückgestreute Wasserstoffintensität irreversibel zurück (siehe Fig. 9 a) und die Stärke des Rückgangs ist von der Aufheizgeschwindigkeit und davon abhängig, wie lange die Probe bei diesen Oberflächentemperaturen verbleibt. Dies kann nur damit erklärt werden, daß der Kohlenstoff in diesem Temperaturbereich über etwa 660 K von der Oberfläche "verschwindet". Dies wird noch dadurch unterstützt, daß die vorher aufgrund der Kohlenstoffbedeckung beobachteten Zusatzreflexe in LEED ebenfalls verschwinden. Die so behandelte Oberfläche zeigt dann nur noch die (1x1)-Struktur der reinen Ni(110)-Fläche. Dieses Verhalten wird im nächsten Kapitel noch genauer untersucht.

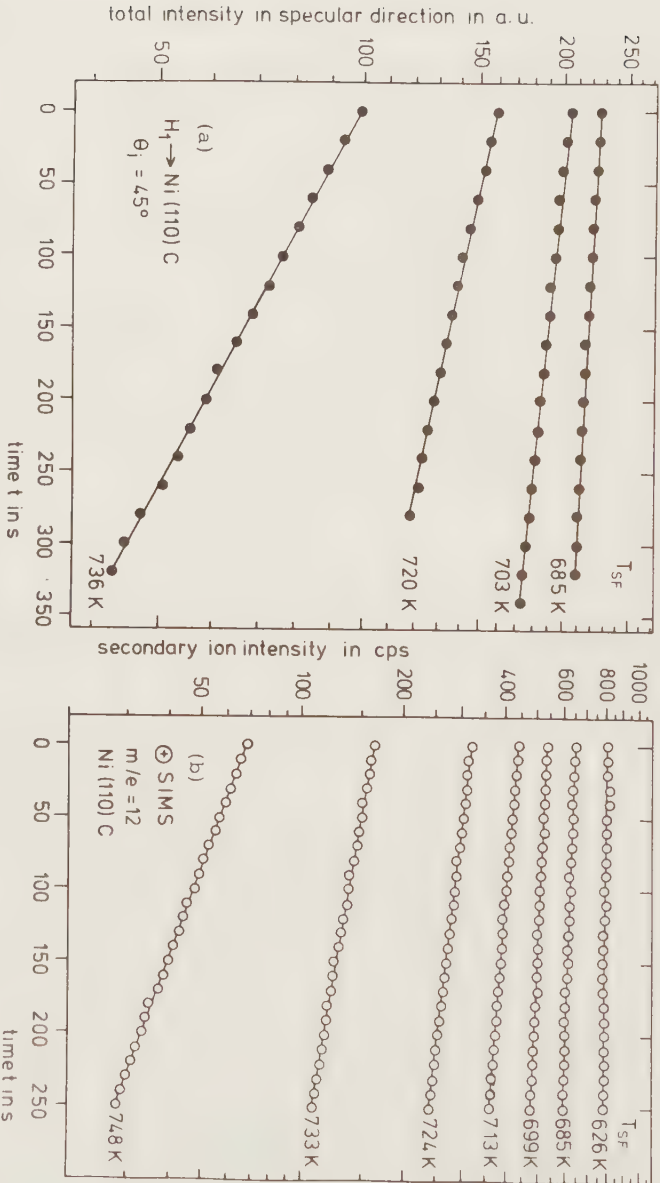


Fig. 10 : Es sind sowohl die in Spiegelrichtung gestreute H-Atom-Intensität (a) als auch die Zählrate des Sekundärions C^+ in SIMS (b) als Funktion der Zeit mit verschiedenen Oberflächentemperaturen T_{SF} als Parameter dargestellt. In beiden Fällen werden die gemessenen Signale in der logarithmischen Auftragung sehr gut durch Geraden angenähert.

3.3.4. Bestimmung der relativen Oberflächenbedeckung mit Kohlenstoff durch Atomstrahlungsmessungen und SIMS

In Fig. 10 a ist die in Spiegelrichtung gestreute Intensität von atomarem Wasserstoff als Funktion der Zeit mit der jeweiligen konstant gehaltenen Oberflächentemperatur als Parameter dargestellt. In der logarithmischen Auftragung der Intensität liegen die experimentellen Punkte sehr gut auf Geraden, was also einem exponentiellen Abfall mit der Zeit entspricht.

In einem weiteren Meßlauf wurde mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) die chemische Zusammensetzung der Oberfläche als Funktion der Zeit im gleichen Temperaturbereich untersucht. Dabei wurde wieder von einer gesättigten Kohlenstoffbedeckung auf der Ni(110)-Oberfläche ausgegangen. Die Zählrate des Sekundärions C^+ ist in Fig. 10 b in gleicher Weise wie das Atomstreusignal in Fig. 10 a aufgetragen. Auch hier ist zu erkennen, daß die Abnahme der C^+ -Zählrate einem Exponentialgesetz gehorcht. (Die Meßreihe bei $T_{SF} = 626$ K ist nur aufgenommen, um sicherzustellen, daß die SIMS-Bedingungen "statisch" waren; d.h., daß innerhalb der Meßzeit durch den Primärionenbeschuß kein merklicher Abtrag der Oberflächenschicht erfolgte.).

Ein solches Exponentialgesetz für das "Verschwinden" des Kohlenstoffs von der Oberfläche erhält man sofort, wenn man dafür eine "Desorption 1. Ordnung" ansetzt: Dann ist

$$(3.1) \quad \frac{d}{dt} \theta_C(t) = -k' \cdot \theta_C(t)$$

wenn $\theta_C(t)$ die relative Oberflächenbedeckung mit Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Zeit ist und k' eine Proportionalitätskonstante, die jedoch über den Boltzmannfaktor mit der Oberflächentemperatur T_{SF} zusammenhängt:

$$(3.2) \quad k' = \nu \exp \{ - E_A / k_B \cdot T_{SF} \}$$

mit ν = charakteristische Frequenz des adsorbierten Teilchens im Oberflächenpotential

E_A = Aktivierungsenergie für Desorption

k_B = Boltzmann-Konstante

T_{SF} = Oberflächentemperatur

Die Differentialgleichung (3.1) hat für konstante Oberflächentemperatur die Lösung:

$$(3.3) \quad \theta_C(t) = \theta_C(t=0) \cdot \exp \{ - k' \cdot t \}$$

Die Steigungen der Geraden in Fig. 10 ist also ein Maß für die Geschwindigkeitskonstante k' unter der Voraussetzung, daß die gemessenen Signale der relativen Oberflächenbedeckung proportional sind. Bei Gültigkeit dieses Modells sollten dann nach Gl. (3.2) die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k' in einer Auftragung von $\ln(k'/k'_0)$ gegen $1/T_{SF}$ wiederum auf einer Geraden liegen. Deren Steigung gibt dann Auskunft über die Größe der Aktivierungsenergie E_A . Um den Ausdruck (k'/k'_0) dimensionslos zu machen, setzt man üblicherweise $k'_0 = 1 \text{ s}^{-1}$.

Diese Auftragung ist in Fig. 11 vorgenommen und es ist hervorzuheben, daß sowohl die aus den Atomstrahl- als auch die aus den SIMS-Messungen gewonnenen Daten sehr gut auf ein und denselben Geraden liegen. Die charakteristische Frequenz ν und die Aktivierungsenergie E_A bestimmen sich daraus zu:

$$\nu = 10^{10 \pm 1} \text{ s}^{-1}$$

$$E_A = (1,8 \pm 0,2) \text{ eV}$$

Nachdem die beiden so grundsätzlich verschiedenen Meßmethoden in diesem Punkt eine so deutliche Übereinstimmung zeigen, kann man mit gutem Grund annehmen, daß die obige Voraussetzung - Meßsignal $\propto$ Oberflächenbedeckung - in beiden Fällen gilt.

Es muß jedoch hier betont werden, daß die Interpretation der mit Hilfe von SIMS gewonnenen Ergebnisse in der Regel nicht so einfach durchführbar ist. Das zeigte sich auch am Beispiel des Ni^+ -Signals, das im Verlauf des "Verschwindens" des Kohlenstoffs von der Oberfläche ebenfalls - etwa um den Faktor 4 - abnahm, während z.B. das Ni_2^+ -Signal sich kaum änderte. Man sieht also, daß zu einer verlässlichen Auswertung von SIMS-Signalen meist die Hinzunahme einer weiteren Analysenmethode notwendig ist.

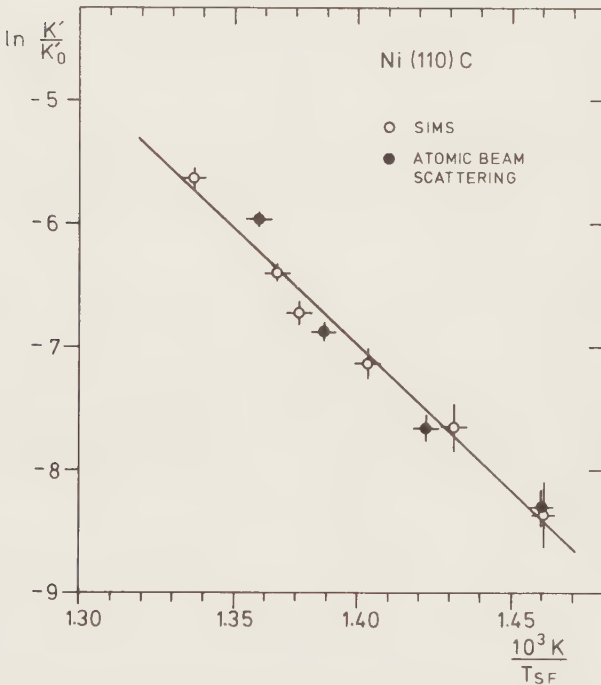


Fig. 11 : Hier sind die aus Fig. 10 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k' ($k' = - \ln (I(t)) / t$, wobei $I(t) = (\text{Signal zur Zeit } t) / (\text{Signal zur Zeit } t=0)$ bedeutet) gegen $1/T_{SF}$ aufgetragen. Aus der Steigung der hieraus ermittelten Geraden läßt sich die Aktivierungsenergie für die Diffusion ins Volumen zu $E_A = (1,8 \pm 0,2)$ eV abschätzen. Nähere Diskussion siehe Text.

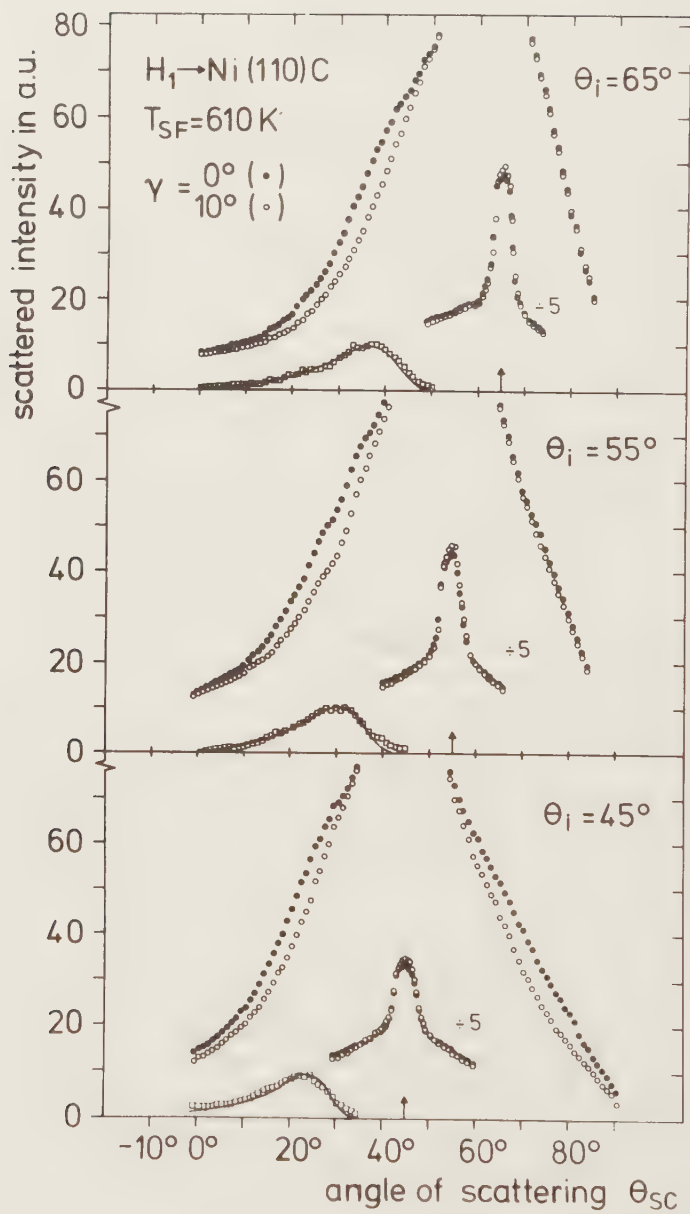
Allerdings geben die bisher beschriebenen Messungen zunächst keinen Aufschluß darüber, ob der Kohlenstoff ins Restgas oder ins Volumen der Ni-Probe "verschwindet". In der Literatur wurde dieses Verschwinden des Kohlenstoffs von der Ni-Oberfläche bereits mehrfach beschrieben^{30,51} und übereinstimmend mit Diffusion ins Volumen erklärt. Schouten et al.⁵¹ haben dazu einen Meßzyklus, bestehend aus dem Erzeugen einer Kohlenstoffbedeckung durch Methanangebot und anschließendem Hochheizen auf die Endtemperatur von 637 K, mehrfach wiederholt und fanden dabei, daß das Verschwinden des Kohlenstoffs von der Oberfläche immer langsamer vonstatten geht. Dies kann man sofort erklären durch die Behinderung der Diffusion ins Volumen aufgrund der durch die wiederholten Meßläufe erhöhten Kohlenstoffkonzentration im Volumen. Allerdings erscheint das von diesen Autoren vorgeschlagene Modell zur Beschreibung der Diffusion ins Volumen für eine quantitative Auswertung nicht geeignet zu sein, da es von der offensichtlich nicht gerechtfertigten Annahme einer konstanten "Kohlenstoffquelle" für die Diffusion ausgeht.

Es ist festzustellen, daß das einfache Modell eines Desorptionsprozesses 1. Ordnung die Meßdaten bereits sehr gut beschreibt. In der Literatur werden Aktivierungsenergien zwischen 1,4 eV und 1,8 eV genannt, allerdings zumeist aus Messungen an polykristallinem Nickel entnommen⁵¹. Dies stimmt jedoch sehr gut mit den hier aus Atomstrahl- und SIMS-Messungen bestimmten Wert von $(1,8 \pm 0,2)$ eV überein.

3.3.5 Strukturanalyse der Kohlenstoffbedeckung auf der Ni(110)-Oberfläche aus Streuerverteilungen

In diesem Kapitel sollen die Winkelverteilungen des rückgestreuten atomaren Wasserstoffs genauer untersucht werden. Dazu wurde im Experiment die Ni(110)-Oberfläche (auch mit Hilfe von LEED) so orientiert, daß die [001]-Richtung in der Einfallsebene lag (vgl. dazu Fig. 4); diese Orientierung entspricht dann dem Azimutwinkel $\gamma = 0^\circ$. Die entsprechenden Winkelverteilungen für verschiedene Einfallswinkel θ_i zeigt die Fig. 12. Zum Vergleich sind in dieser Figur auch die Winkelverteilungen eingetragen, die erhalten wurden, wenn die [001]-Achse um 10° aus der Einfallsebene herausgedreht war ($\gamma = 10^\circ$). In allen Verteilungen hatte der einlaufende Wasserstoff-Atomstrahl eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, deren Temperaturparameter mit dem Geschwindigkeitsselektor zu $T_B = 330$ K bestimmt wurde.

In Fig. 12 erkennt man wieder das gleichzeitige Auftreten der verschiedenen Streuprozesse, die zu inelastischer, quasi-elastischer und elastischer Streuung führen. Der elastisch gespiegelte Strahl sitzt auf einem starken quasi-elastischen Untergrund um die Spiegelrichtung, der sich jedoch bei Variation des Azimutwinkels praktisch nicht ändert. Die einzige Ausnahme tritt auf, wenn die [001]-Richtung der Ni(110)-Oberfläche in die Einfallsebene fällt. Dann erkennt man deutlich Peaks, die man als $(0, \pm 1)$ -Beugungsordnungen identifizieren kann. Zur Verdeutlichung sind sie durch Differenzbildung zwischen den Winkelverteilungen bei $\gamma = 0^\circ$ und $\gamma = 10^\circ$ ermittelt und in Fig. 12 eingetragen. Die durchgezogene Linie entspricht dabei einer Anpassung an die Winkelverteilung der in die $(0, \pm 1)$ -Ordnung gebeugten Atome, die die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung im Atomstrahl berücksichtigt¹⁷:



$$(3.4) \quad \frac{d I}{d \Theta_{sc}} = 2 \cdot I_0 \cdot \frac{\lambda_0^4}{l^4} \cdot \frac{\cos \Theta_{sc}}{|\sin \Theta_{sc} - \sin \Theta_i|^5} \exp \left\{ - \frac{\lambda_0^2 l^{-2}}{(\sin \Theta_{sc} - \sin \Theta_i)^2} \right\}$$

mit $\lambda_0 = h (2 \cdot m \cdot k_B \cdot T_B)^{-1/2}$
 l = Gitterkonstante in [01]-Richtung
 m = Masse eines H-Atoms
 I_0 = gebeugte Gesamtintensität

Die beste Anpassung erhält man für $l = (3,5 \pm 0,05) \text{ \AA}$, ein Wert, der genau der Periodizitätslänge der Ni(110)-Oberfläche in der [001]-Richtung entspricht.

Eine interessante Abweichung von der relativ guten Übereinstimmung der gemessenen mit der berechneten Beugungsverteilung ergab sich bei einer Kohlenstoffbedeckung, die etwa einem Drittel der Sättigungsbedeckung entsprach: Vor allem hier wurde in den Winkelverteilungen der rückgestreuten Wasserstoffatome bei Streuwinkeln, die zwischen den Maxima der (0,0)- und der (0,±1)-Beugungsordnung liegen, experimentell eine merklich höhere H-Intensität beobachtet, als man aus der Anpassung der (0,±1)-Beugungsordnung erwartet.

Man kann jedoch den gesamten Intensitätsverlauf gut beschreiben, wenn man zusätzlich Beugungspeaks der Ordnung $(0, \pm 1/2)$ berücksichtigt. Dies ist in Fig. 13 dargestellt. Solche halbzahligen Reflexe würden einer Periodizitätslänge von $l' = 7 \text{ \AA}$ in der [001]-Richtung auf der Ni(110)-Oberfläche entsprechen. Zur Erklärung kann man anführen, daß bei nicht

Fig. 12 : Winkelverteilungen der an der Ni(110)C-Oberfläche rückgestreuten H-Atome bei verschiedenen Einfallswinkeln, jeweils für $\gamma = 0^\circ$ (Symbol ●) und $\gamma = 10^\circ$ (Symbol o). Die Beugungspeaks sind durch Differenzbildung zwischen den beiden Verteilungen ermittelt. Die durchgezogene Linie ist die unter Berücksichtigung der Maxwellverteilung im Strahl angepaßte Winkelverteilung der (0,-1)-Beugungsordnung. Deutlich zu erkennen ist, daß die Intensität der vorwärtsgebeugten (0,1)-Ordnung zu flacherem Einfall stark abnimmt.

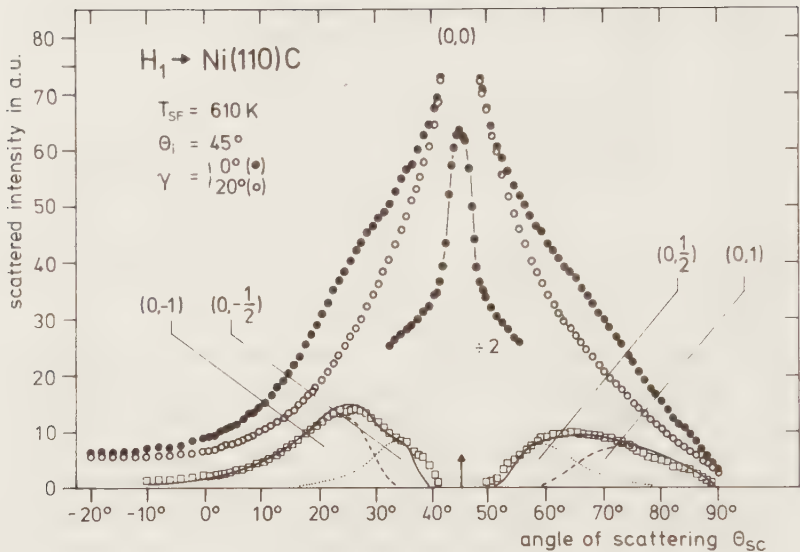


Fig. 13 : Winkelverteilung der rückgestreuten H-Atome, gemessen an einer nicht gesättigten Kohlenstoffbedeckung auf Ni(110). Die aus einer Differenzbildung - ähnlich wie in Fig. 12 - erhaltenen Beugungspeaks lassen sich nur dann befriedigend beschreiben, wenn man eine halbzahlige Beugungsordnung berücksichtigt.

gesättigter Kohlenstoffbedeckung zumindest teilweise nur jeder zweite Graben bzw. nur jede zweite Kette auf der Ni(110)-Oberfläche mit Kohlenstoffatomen besetzt ist. Mit zunehmender Kohlenstoffbedeckung werden dann offensichtlich auch diese "leeren" Plätze besetzt und in den Winkelverteilungen treten praktisch nur noch die $(0, \pm 1)$ -Beugungsreflexe auf, die die Struktur der Ni(110)-Unterlage widerspiegeln.

Mit der $[001]$ -Richtung der Ni(110)-Oberfläche in der Einfallsebene wurde auch außerhalb der Einfallsebene nach weiteren Beugungsordnungen wie $(1,0)$, $(1,-1)$ oder $(1/2, 1/2)$ gesucht. Es konnten jedoch keine derartigen Beugungsordnungen in den Winkelverteilungen der rückgestreuten H-Atome nachge-

wiesen werden. Das heißt zumindest, daß jene unter der Nachweiskgrenze liegen und somit mindestens um einen Faktor 20 schwächer sind als die nachgewiesenen $(0, \pm 1)$ -Ordnungen.

Daraus kann man schließen, daß der atomare Wasserstoff auf der mit Kohlenstoff bedeckten Ni(110)-Oberfläche eine eindimensionale Struktur "sieht", die dieselbe Periodizitätslänge wie die ebenfalls eindimensionale "Ketten-Gräben"-Struktur der Ni(110)-Oberfläche hat. Allenfalls ist der Grundstruktur noch eine Periodizität mit der doppelten Gitterkonstanten in der $[001]$ -Richtung überlagert.

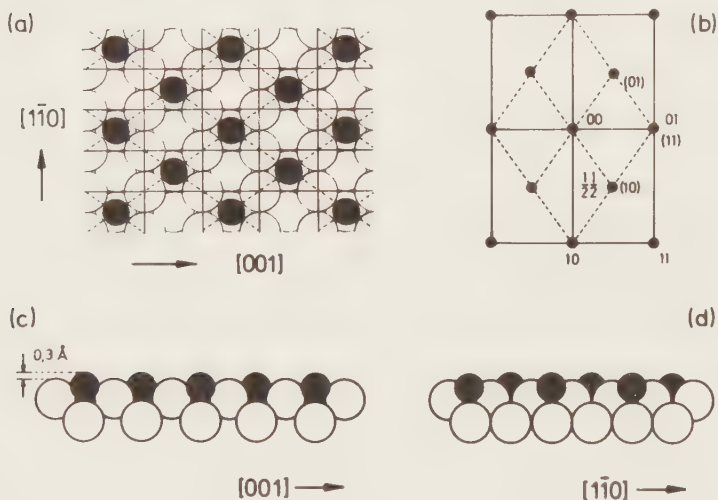


Fig. 14 : Billardkugelmodell der (110)-Oberfläche mit einer $c(2 \times 2)$ -Überstruktur

(a) Ortsraum: Die Rechtecke bilden die Einheitszelle der reinen unrekonstruierten (110)-Fläche. Die Einheitsmasche der $c(2 \times 2)$ -Struktur hat Punkte in der Mitte dieser Rechtecke.

(b) Reziprokes Gitter nach (a) konstruiert, wobei jeweils die Rauten und Rechtecke einander entsprechen. Die Indizes der Einheitsmasche der $c(2 \times 2)$ -Struktur (in Klammern) können in der Einheitsmasche der Grundstruktur halbzahlige Werte annehmen.

(c) Seitenansicht der (110)-Fläche mit der $[001]$ -Richtung bzw. mit der

(d) $[1\bar{1}0]$ -Richtung in der Zeichenebene. Die Kohlenstoffatome sind mit ihrem kovalenten Radius ($0,77 \text{ \AA}$) eingezeichnet. Eine evtl. mögliche Rekonstruktion der Ni(110)-Oberfläche durch die Adsorption ist hier nicht berücksichtigt.

Ein mögliches Strukturbild, wie es sich nach den LEED-Resultaten ergibt, ist in Fig. 14 dargestellt. Nach den Atomstrahluntersuchungen würde dies bedeuten, daß nur die Periodizität in der $[001]$ -Richtung erkennbar wird, während die Periodizität in der $[\bar{1}10]$ -Richtung (längs der Ketten und Gräben) jedoch nicht in Erscheinung tritt. Es ist allerdings zu betonen, daß man aus der Struktur, die man in LEED beobachtet, nicht in einfacher Weise auf die relative Orientierung von Grundstruktur und Überstruktur im Ortsraum schließen kann. So ist hier die Frage, ob die Kohlenstoffatome in den Gräben oder auf den Ketten "sitzen", nicht zu klären.

3.3.6. Analyse der elastischen H-Atom-Streuintensitäten

Die geometrische Lage der Beugungsreflexe läßt Schlüsse zu über die Periodizität des Oberflächengitters. Weitere Informationen über die Oberfläche als auch über die Gas-Oberflächen-Wechselwirkung ist in den Intensitäten der jeweiligen Beugungsordnungen enthalten. Im folgenden soll zunächst eine Theorie der Gas-Oberflächen-Beugung kurz skizziert werden, soweit dies zur Analyse der erhaltenen Daten notwendig ist. Einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Gas-Oberflächen-Beugungstheorie findet man z.B. bei Hoinkes³.

3.3.6.1. Theoretische Beschreibung der elastischen Streuung mittels Partialwellen

Die Schrödingergleichung für ein Gasteilchen der Masse m , das mit dem Wellenvektor $\underline{k}_i$ auf eine Oberfläche einfällt (Koordinatensystem siehe Fig. 4) und mit dieser über das Potential $v(\underline{r})$ wechselwirkt, ist gegeben durch

$$(3.5) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla^2 + v(\underline{r}) - \frac{\hbar^2 \cdot k_i^2}{2m} \right] \psi(\underline{r}) = 0$$

Da das Gas-Oberflächen-Potential $v(\underline{r})$ parallel zur Oberfläche periodisch ist, kann es durch eine Fourierentwicklung beschrieben werden:

$$(3.6) \quad v(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} v_{\underline{G}}(z) \cdot \exp\{i \cdot \underline{G} \cdot \underline{R}\}$$

Dabei stellt $\underline{G}$ einen Vektor des reziproken Oberflächengitters dar. Im übrigen werden die von Cabrera et al.⁵⁶ eingeführten Bezeichnungen verwendet, d.h., ist $\underline{u}$ ein Vektor, so gibt $\underline{u}$ seine Projektion auf die Oberfläche an und seine Komponenten sind (u_x, u_y, u_z) . Nach dem Bloch'schen Theorem kann dann auch die Wellenfunktion $\psi(\underline{r})$ des Gasteilchens entsprechend

zu Gl. (3.6) entwickelt werden:

$$(3.7) \quad \Psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} \varphi_{\underline{G}}(\underline{r})$$

mit den Partialwellen $\varphi_{\underline{G}}(\underline{r})$:

$$(3.8) \quad \varphi_{\underline{G}}(\underline{r}) = \psi_{\underline{G}}(z) \cdot \exp\{i \cdot (\underline{K} + \underline{G}) \cdot \underline{R}\}$$

Jedes Glied dieser Reihe faktorisiert also in einen Term senkrecht und einen Term parallel zur Oberfläche. Die beiden Ansätze für Potential und Wellenfunktion müssen die Schrödingergleichung erfüllen. Nach Einsetzen in Gl. (3.5) und einigen Umformungen erhält man folgendes System gekoppelter Differentialgleichungen:

$$(3.9) \quad \left[\frac{d^2}{dz^2} + k_{Gz}^2 \right] \psi_{\underline{G}}(z) - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot \sum_{\underline{G}'} v_{\underline{G}-\underline{G}'}(z) \cdot \psi_{\underline{G}'}(z) = 0$$

Die Lösungen $\psi_{\underline{G}}(z)$ dieses Gleichungssystems stellen die z-Abhängigkeit der verschiedenen Beugungswellen $\varphi_{\underline{G}}(\underline{r})$ dar. Solche Lösungen sind bereits mit verschiedenen Methoden und für verschiedene Modellpotentiale gefunden worden³.

Im Experiment können nur solche Beugungswellen $\varphi_{\underline{G}}(\underline{r})$ beobachtet werden, deren Intensität für $z \rightarrow \infty$ nicht verschwindet: Über dieses asymptotische Verhalten entscheidet das Vorzeichen des Quadrats der z-Komponente des Wellenvektors nach der Beugung

$$(3.10) \quad k_{Gz}^2 = k_1^2 - (\underline{K} + \underline{G})^2$$

(a) Für $k_{Gz}^2 > 0$

erhält man auslaufende ebene Wellen, d.h. gebeugte Strahlen der Ordnung $\underline{G}$, auch "offene" Kanäle genannt

(b) Für $k_{Gz}^2 < 0$

erhält man in z-Richtung exponentiell abklingende Wellen oder "geschlossene" Kanäle

(c) Für $k_{G_z}^2 = \left(\frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \right) \cdot E_j < 0$

erhält man den Spezialfall eines geschlossenen Kanals, bei dem die negative Energie, die zur Bewegung in der z-Richtung gehört, gleich ist der Bindungsenergie E_j eines Zustandes, in dem das Gasteilchen in $v_{00}(z)$ senkrecht zur Oberfläche gebunden ist. Solche geschlossenen Kanäle werden auch als "Resonanz mit einem gebundenen Zustand" bezeichnet, sollen hier aber nicht eingehender diskutiert werden.

3.3.6.2. Das Modell der harten gewellten Wand

Die Lösung des gegebenen Streuproblems, wie es Gleichung (3.9) zusammen mit den Ansätzen (3.6) und (3.7) darstellt; läßt sich oft durch die Wahl eines einfachen Modellpotentials erleichtern. Ein solches einfaches Modellpotential ist das der harten gewellten Wand, das u.a. auch schon bei der Streuung von He-Atomen an der reinen und adsorbatbedeckten Ni(110)-Oberfläche erfolgreich angewandt wurde^{8,57}.

Das Wechselwirkungspotential wird in diesem Fall wie folgt angesetzt:

$$(3.11) \quad v(\underline{r}) = \begin{cases} 0 & \text{für } z > \zeta(\underline{R}) \\ \infty & \text{für } z \leq \zeta(\underline{R}) \end{cases}$$

wobei die Funktion $\zeta(\underline{R})$ die Form der periodischen Oberflächenwelligkeit beschreibt. Sie kann im allgemeinen Fall durch eine Fourierentwicklung dargestellt werden

$$(3.12) \quad \zeta(\underline{R}) = \sum_{\underline{G}} \zeta_{\underline{G}} \cdot \exp\{i \cdot \underline{G} \cdot \underline{R}\}$$

Die Lösung des Streuproblems ist hier auf die Lösung eines Randwertproblems zurückgeführt mit den folgenden Randbedingungen:

$$(3.13) \quad \psi(\underline{r}) = 0 \quad \text{für } z \leq \zeta(\underline{R})$$

$$(3.14) \quad \psi(\underline{r}) = \left[\exp\{-i \cdot k_{i_z} \cdot z\} + \sum_{\underline{G}} S_{\underline{G}} \cdot \exp\{i \cdot (\underline{G} \cdot \underline{R} + k_{G_z} \cdot z)\} \right] \exp\{i \cdot \underline{K} \cdot \underline{R}\}$$

für $z > \zeta_{\max} = \text{Maximum von } \zeta(\underline{R})$

Eine relativ einfache Lösungsmethode, die in vielen Fällen die experimentellen Ergebnisse recht gut beschreibt, wurde von Garibaldi et al.⁵⁸ vorgeschlagen. Diese Eikonal- oder Kirchhoff-Näherung liefert für die Amplituden $S_{\underline{G}}$ der gestreuten Wellen:

$$(3.15) \quad S_{\underline{G}} = -\frac{1}{A_0} \cdot \int_A \exp\{i \cdot \underline{G} \cdot \underline{R} + i \cdot q_{G_z} \cdot \zeta(\underline{R})\} d^2 \underline{R}$$

mit $q_{G_z} = k_{i_z} + k_{G_z}$

Diese beschriebene Näherung ist gleichbedeutend mit der Beschränkung auf Einfachstreuung an der Oberfläche und arbeitet gut, solange die Amplitude der Oberflächenwelligkeit viel kleiner ist als die Periodenlänge. Eine genauere Diskussion der Anwendbarkeit dieser Näherung geben z.B. Hill und Celli⁵⁹.

Im vorliegenden Fall der Streuung von atomarem Wasserstoff an der Ni(110)C-Oberfläche bietet es sich nach den Ergebnissen der Strukturanalyse in Kap. 3.3.5 an, in erster Näherung für die Oberflächenwelligkeit eine cos-förmige Welle mit der Gitterkonstanten $l = a_2$ in x-Richtung ([001]-Richtung) anzunehmen:

$$(3.16) \quad \zeta(\underline{R}) = \zeta_0 \cdot \cos\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot x}{l}\right)$$

Man erhält dann für die Wahrscheinlichkeit der Beugung in die n-te Ordnung durch Berechnung des Integrals in Gl. (3.15):

$$(3.17) \quad P_n = F(\theta_n, \theta_1) \cdot J_{|n|}^2(c)$$

Dabei sind die J_n die Besselschen Funktionen n-ter Ordnung und c ist gegeben durch

$$(3.18) \quad c = \zeta_0 \cdot |q_{G_z}| = \zeta_0 \cdot k_i \cdot (\cos \theta_i + \cos \theta_n)$$

Der kinematische Faktor $F(\theta_i, \theta_n)$ hat für θ_i nicht zu sehr verschieden von θ_n den Wert $F \approx 1$ ⁵⁹. Dann ist insbesondere die Wahrscheinlichkeit für die elastische Streuung in Spiegelrichtung gegeben durch

$$(3.19) \quad P_0 = J_0^2 (2 \cdot \zeta_0 \cdot k_i \cdot \cos \theta_i)$$

3.3.6.3. Erweiterung des Potentialmodells um einen attraktiven Teil

Die Wechselwirkung zwischen den Elektronenhüllen des Gasatoms und der Festkörperbausteine bestimmt den räumlichen Verlauf des Streupotentials:

Bei größeren Abständen führt die Polarisationswechselwirkung zwischen den Elektronenhüllen immer zu einer Anziehung^{1,2}. Bei dieser sogenannten "Van der Waals-Wechselwirkung" kann jede chemische Austausch-Wechselwirkung ausgeschlossen werden.

Sobald sich - mit weiterer Annäherung des Gasatoms an die Oberflächenatome - die Elektronenhüllen überlappen, kommt es zu einer Abstoßung, wenn man von einer möglichen chemischen Wechselwirkung absieht.

Daher ist das bisher betrachtete Modell der Oberfläche der unendlich harten, also rein repulsiven, aber gewellten Wand sicherlich zu einfach. Eine erste Verbesserung des Modells wird sicherlich das Vorschalten eines attraktiven Potentialteils sein. Da der attraktive Teil wegen der längeren Reichweite von der Wechselwirkung des Gasatoms mit vielen Oberflächenbausteinen herrührt, wird er bei weitem nicht so stark variieren wie der repulsive Teil. Es ist also eine vernünftige Näherung, den attraktiven Teil in folgender Weise zu berücksichtigen:

$$(3.19) \quad V(\underline{R}, z) = \begin{cases} 0 & \text{für } z > 0 \\ -D & \text{für } \zeta(\underline{R}) < z \leq 0 \\ \infty & \text{für } z \leq \zeta(\underline{R}) \end{cases}$$

Die Funktion für die Oberflächenwelligkeit $\zeta(\underline{R})$ muß dann natürlich ersetzt werden durch

$$(3.20) \quad \zeta(\underline{R}) = \zeta(\underline{R}) - b$$

wobei b die Breite des vorgeschalteten Potentialtopfes der Tiefe D ist.

Nach der Untersuchung von Garibaldi et al.⁵⁸ hat ein solches vorgeschaltetes Potential den Haupteffekt, daß im Argument der Besselschen Funktion in Gl. (3.17) bzw. (3.18) in den Wellenvektoren die "Beschleunigung" im attraktiven Potential berücksichtigt werden muß:

$$(3.21) \quad c = \zeta_0 \cdot |q'_{Gz}| = \zeta_0 \cdot (k'_{iz} + k'_{nz})$$

mit

$$(3.22) \quad k'_{i,nz} = \left(k_{i,n}^2 \cdot \cos^2 \Theta_{i,n} + \frac{2 \cdot m \cdot D}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

3.3.6.4. Berücksichtigung des Debye-Waller-Faktors

Die thermischen Gitterschwingungen führen dazu, daß bei der Streuung an Kristallgittern inelastische Prozesse auftreten können, d.h., daß es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur Erzeugung oder Vernichtung von Phononen im Gitter kommt. Der Einfluß dieser inelastischen Effekte auf die Streuverteilungen wurde zuerst für Röntgenstrahlen von Debye und von Waller untersucht: Der Haupteffekt ist eine Reduktion der Intensität der elastisch gebeugten Strahlen bei gleichbleibender Strahlschärfe. Beschrieben wird diese Reduktion durch den sogenannten Debye-Waller-Faktor (DWF): $\exp \{-2W\}$. Für die Intensität eines gebeugten Strahls der Ordnung $\underline{g}$ gilt dann:

$$(3.23) \quad I_{\underline{g}}^* = |A_{\underline{g}}|^2 \cdot \exp \{-2W\}$$

mit

$$(3.24) \quad 2W = \langle (\underline{g} \cdot \underline{U})^2 \rangle$$

Dabei ist $I_{\underline{g}}^* = I_{\underline{g}} / I_i$ = auf die einfallende Intensität I_i normierte Intensität im Strahl der Ordnung $\underline{g}$

$A_{\underline{g}}^2$ = Intensität der $\underline{g}$ -Welle bei der Beugung am starren Gitter

$\underline{g} = \underline{k}_i - \underline{k}_g$ = Impulsübertrag auf das Gitter bei einfallendem Wellenvektor $\underline{k}_i$ und gebeugtem Wellenvektor $\underline{k}_g$

$\underline{U}$ = momentane thermische Auslenkung eines Streuzentrums

$\langle \dots \rangle$ = thermische Mittelung

Diese für Röntgenstrahlen entwickelte Theorie wurde später auch auf andere Streuphänomene übertragen, wie z.B. auch auf die Gas-Oberflächen-Streuung⁶⁰. Eine ausführliche Diskussion über die Gültigkeit des DWF gerade auf diesem Anwendungsbereich findet man in der Arbeit von Levi und Suhl⁶¹. Die wesentliche Aussage dabei ist, daß bei der Streuung von leichten Atomen wie H_1 und Strahltemperaturen von 300 K das DWF-Konzept ohne wesentliche Abänderungen anwendbar ist.

Beschränkt man sich auf die (0,0)-Beugungsordnung (gespiegelter Strahl), so braucht man im Impulsübertrag nur die z-Komponente des Wellenvektors k_i des einfallenden Teilchens mit der Energie E_i berücksichtigen, darf aber nicht die Beschleunigung im attraktiven Potential (Potentialtiefe D) vor der Oberfläche außer Acht lassen

$$(3.25) \quad q_z = 2 \cdot k_{z \text{ eff}} = 2 \cdot \left(k_i^2 \cdot \cos^2 \theta_i + \frac{2 \cdot m \cdot D}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

Im Falle der (0,0)-Beugungsordnung spielt dann auch nur die z-Komponente der thermischen Auslenkung der Oberflächenstreuungszentren eine Rolle und das Argument des DWF läßt sich schreiben als

$$(3.26) \quad 2W = q_z^2 \cdot \langle u_z^2 \rangle$$

Hier ist $\langle u_z^2 \rangle$ die mittlere quadratische Auslenkung eines Steuzentrums. Die mittlere potentielle Energie eines klassischen harmonischen Oszillators ist proportional zur Temperatur. Daher wird $\langle u_z^2 \rangle$ proportional zur Oberflächentemperatur T_{SF} angenommen:

$$(3.27) \quad \langle u_z^2 \rangle = U^* \cdot T_{SF}$$

mit U^* als Proportionalitätskonstante. Im folgenden wird diese Proportionalitätskonstante U^* auch als "Vibrationskoeffizient" bezeichnet werden, da sie angibt, wie stark die mittlere quadratische Auslenkung eines Oberflächenstreuungszentrums mit der Oberflächentemperatur zunimmt. Allerdings wird dieser Zusammenhang nur für hinreichend hohe Temperaturen gut gelten, da bei der klassischen Herleitung die Nullpunktschwingungen nicht berücksichtigt sind.

Unter der Verwendung der Hochtemperaturnäherung ($T_{SF} \geq 0_D$) im Rahmen des Debye-Modells für feste Körper läßt sich der Vibrationskoeffizient U^* interpretieren als

$$(3.28) \quad U^* = \frac{3 \cdot \hbar^2}{m_{SF} \cdot k_B \cdot \Theta_{D_{\perp}}^2}$$

Dabei ist m_{SF} = Masse eines Oberflächenstreucentrums

$\Theta_{D_{\perp}}$ = "effektive Debye-Temperatur" für Schwingungen senkrecht zur Oberfläche

Nach den Gleichungen (3.23) - (3.27) erhält man für den Debye-Waller-Faktor den folgenden Ausdruck:

$$(3.29) \quad \exp\{-2W\} = \exp\left\{-4 \cdot U^* \cdot T_{SF} \cdot (k_i^2 \cdot \cos^2 \Theta_i + \frac{2 \cdot m \cdot D}{\hbar^2})\right\}$$

Der DWF in dieser Form hat sich bei der Streuung sowohl von Wasserstoffatomstrahlen mit thermischen Energien an Alkalihalogenidspaltflächen⁶⁰ als auch von Heliumatomstrahlen an Metalloberflächen^{62,63} gut bewährt.

3.3.6.5. Experimentelle Bestimmung der Potentialparameter

Die in Spiegelrichtung elastisch gestreute Intensität I_{00} relativ zur einlaufenden Intensität I_i läßt sich also folgendermaßen schreiben:

$$(3.30) \quad \frac{I_{00}}{I_i} = (1 - B_{\text{incoh}}) \cdot J_0^2(c_{00}) \cdot \exp\{-2W\}$$

mit

$$(3.31) \quad c_{00} = 2 \cdot \zeta_0 \cdot (k_i^2 \cdot \cos^2 \Theta_i + \frac{2 \cdot m \cdot D}{\hbar^2})^{1/2}$$

wobei B_{incoh} eine mögliche inkohärente Streuung an Gitterstörungen auf der beugenden Oberfläche und den Verlust an einlaufender Intensität z.B. durch reaktive Streuung beschreiben soll. Der DWF ist entsprechend Gl. (3.29) einzusetzen. Die experimentell zu bestimmenden Parameter sind nun - abgesehen vom Anpassungsparameter B_{incoh} - die Oberflächenwelligkeit ζ_0 , die Tiefe des attraktiven Potentialteils D und der Vibrationskoeffizient U^* gemäß Gl. (3.29) bzw. die mittlere quadratische Auslenkung $\langle u_z^2 \rangle$ der Streuzentren nach Gl. (3.26).

Zur Bestimmung dieser Parameter wurde die elastisch gespiegelte Intensität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel Θ_i aufgenommen. Gemessen wurde einerseits bei unveränderter Einfallsenergie E_i , aber verschiedenen Oberflächentemperaturen (dies ist allerdings nur in einem kleinen Temperaturintervall möglich; vgl. Fig. 9) und andererseits bei konstanter Oberflächentemperatur T_{SF} , aber verschiedenen Einfallsenergien E_i . In jedem Fall wurden immer jeweils komplette Winkelverteilungen aufgenommen, um den elastischen Anteil von dem quasi-elastischen und inelastischen Untergrund abtrennen zu können. Dazu wurde für die Form des elastisch gespiegelten Anteils die Form des einlaufenden Atomstrahls angenommen und die Winkelabhängigkeit des Untergrunds geeignet angepaßt an die gemessene Winkelverteilung angefitet. Genauer zu diesem Verfahren findet man bei Meckler⁴². Die Ergebnisse zeigt die Fig. 15 bereits in normierter Darstellung der Intensitäten zusammen mit nach Gl. (3.30) gerechneten Kurven, wobei die Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gefittet wurden.

Fig. 15 zeigt, daß die Abhängigkeit des elastisch gespiegelten H-Atomstrahls vom Einfallswinkel Θ_i sehr gut mit dem entwickelten Modell, das zu Gl. (3.30) geführt hat, beschrieben werden kann. Für die im Fit verwendeten Parameter erhält man:

$$\begin{aligned} \zeta_0 &= (0,152 \pm 0,007) \text{ \AA} \\ D &= (15 \pm 5) \text{ meV} \\ \langle u_z^2 \rangle &= (0,006 \pm 0,003) \text{ \AA}^2 \end{aligned}$$

Die angegebenen Fehlergrenzen sind aus der Bedingung bestimmt worden, daß die Summe der Abweichungsquadrate χ^2 um nicht mehr als etwa 20% größer werden soll als das minimale χ^2 . Die Empfindlichkeit des Fits auf die Variation der verschiedenen Parameter ist in Fig. 16 dargestellt. Dabei wird jeweils ein Parameter variiert, während die beiden anderen bei ihrem Wert für minimales χ^2 festgehalten sind. Die Normierungsparameter für die Intensitäten "floaten" allerdings

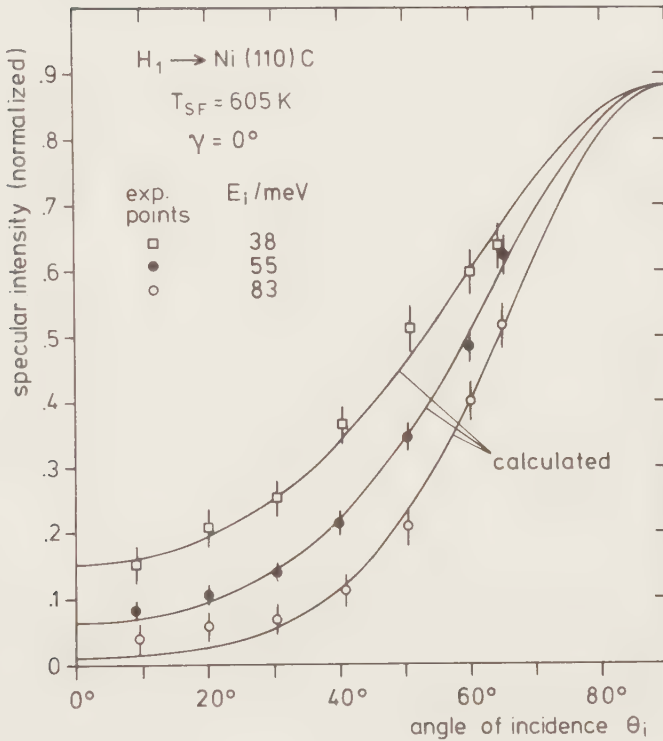


Fig. 15 : Die experimentellen Punkte in normierter Darstellung zeigen die an der Ni(110)-Oberfläche elastisch gespiegelte H-Atom-Intensität als Funktion des Einfallswinkels θ_i bei verschiedenen Einfallsenergien E_i . Es ist zu ersehen, daß die Abhängigkeiten sehr gut durch die Rechnung wiedergegeben werden.

mit, um jeweils das relative Minimum für χ^2 zu erreichen. In Fig. 16 ist auch zu erkennen, daß das zur Beschreibung des Potentials verwendete Modell vorzugsweise zur Bestimmung der Oberflächenwelligkeit geeignet ist, während der Fit auf die Potentialtiefe D und die mittlere quadratische Auslenkung

$\langle u_z^2 \rangle$ der Streuzentren nicht so sehr sensitiv ist. Die Bestimmung der Parameter D und $\langle u_z^2 \rangle$ hat also eher den Charakter einer Abschätzung.

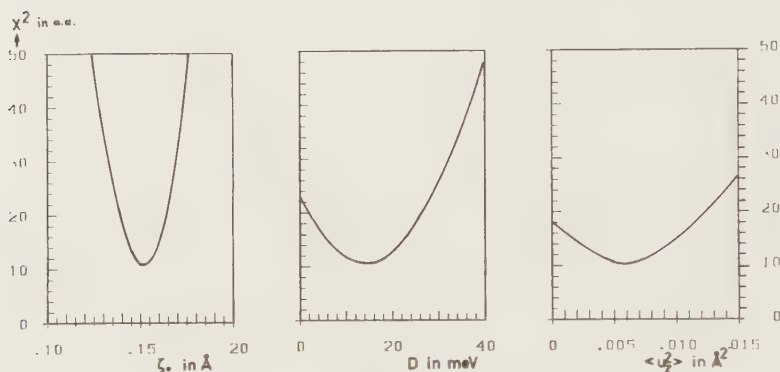


Fig. 16 : Die Kurven zeigen die Veränderung von χ^2 (=Summe der Abweichungsquadrate von experimentellem und gerechnetem Wert), jeweils bei Variation eines Parameters, während die übrigen Parameter in ihrem Wert für das absolute Minimum von χ^2 festgehalten werden. Die deutliche Sensitivität des Fits auf den Parameter für die Oberflächenwelligkeit ist zu erkennen.

3.3.6.6. Diskussion der Ergebnisse

Im Billardkugelmodell der mit Kohlenstoff bedeckten Ni(110)-Oberfläche in Fig. 14 ist der Kohlenstoff mit seinem kovalenten Radius von $0,77 \text{ \AA}$ eingezeichnet. Das würde bedeuten, daß er in diesem Modell der Oberfläche um $0,3 \text{ \AA}$ über die Nickelatome der Ketten der (110)-Fläche "hinausragt". Bei der Beschreibung der Oberflächenwelligkeit in der [001]-Richtung mit einer cos-förmigen Welle würde das einer Amplitude $\zeta_0 = 0,15 \text{ \AA}$ entsprechen. Trotz dieser hervorragenden Übereinstimmung mit dem aus dem Experiment gefundenen Wert von $0,152 \text{ \AA} \pm 0,007 \text{ \AA}$ soll diese einfache Betrachtung nur dazu dienen, um den experimentell gefundenen Wert plausibel erscheinen zu lassen. Zum Beweis der Richtigkeit eines Strukturmodells wären umfangreiche weitere Messungen - auch mit anderen Methoden wie z.B. mit Ionenrückstreuung - erforderlich. Zu einem Vergleich sei noch darauf verwiesen, daß der hier bestimmte Wert für die Oberflächenwelligkeit etwa um den Faktor 3 größer ist als der von Rieder und Engel⁸ gefundene Wert aus der Helium-Beugung an der reinen Ni(110)-Oberfläche.

Wie oben angeführt, ergab sich für die Tiefe D des attraktiven Potentials der Wert $D = (15 \pm 5) \text{ meV}$. Eine weitaus genauere Bestimmung von D würde die Beobachtung von "Resonanzen mit einem gebundenen Zustand" in einem solchen Potential erlauben (vgl. Kap. 3.3.6.1). Bei der Streuung von atomarem Wasserstoff an der Ni(110)C-Oberfläche konnten Minima in den Winkelverteilungen, die einem Übergang in einen gebundenen Zustand entsprechen, jedoch nicht aufgelöst werden. Dies ist in Fig. 17 gezeigt. Weiter erkennt man in Fig. 17 eine zwar schwache, aber eindeutige Abhängigkeit der gespiegelten Intensität vom Azimutwinkel. Durch Vergleichsmessungen wurde sichergestellt, daß diese Abhängigkeit nicht durch apparative Fehlerquellen zustandekommt (z.B. durch Veränderung des Einfallswinkels bei Variation des Azimutwinkels) und seine Ursache auch nicht in einer Abhängigkeit des quasi-elastischen Untergrunds vom Azimutwinkel hat. Eine

solche Abhängigkeit ist in der beschriebenen Eikonal-Näherung, die gleichbedeutend mit der Beschränkung auf Einfachstreuung ist, nicht enthalten. Zu ihrer Beschreibung wäre eine Erweiterung der Theorie auf Mehrfachstreuung notwendig, wie sie z.B. von Hill und Celli⁵⁹ vorgeschlagen wird. Darauf wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da die wesentlichen experimentellen Ergebnisse bereits durch die Eikonal-Näherung hinreichend gut beschrieben werden.

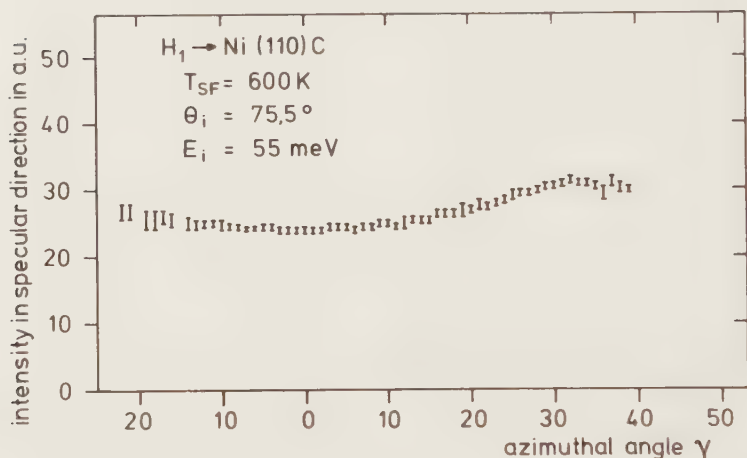


Fig. 17 : Abhängigkeit der gespiegelten Intensität vom Azimutwinkel bei sonst konstanten Einfallsbedingungen. Das schwache und breite Minimum um $\gamma = 0^\circ$ ist allein auf die Änderung der elastisch gestreuten Intensität zurückzuführen, kann jedoch nur im Rahmen einer "Mehrfach-Streu-Theorie" erklärt werden. Resonanzübergänge in einen gebundenen Zustand können nicht aufgelöst werden.

Die Potentialtiefe $D = (15 \pm 5) \text{ meV}$ für atomaren Wasserstoff an der Ni(110)C-Oberfläche läßt sich gut vergleichen mit der von Rieder et al.^{57,90} angegebenen Tiefe von $D \approx 8 \text{ meV}$ für Helium an Ni(110). Nach der von Hoinkes³ aufgestellten semiempirischen Regel zur Ermittlung der Tiefe des physikalischen Gas-Oberflächen-Potentials sollte sie für eine gegebene Oberfläche im wesentlichen nur von der elektrischen Polarisier-

barkeit des Gasatoms abhängen, die ja für atomaren Wasserstoff deutlich höher ist als für Helium. Diese Regel wurde zunächst aufgestellt für die Wechselwirkung von Gasteilchen mit Isolatoroberflächen, und tatsächlich waren die experimentell gefundenen Potentialtiefen für H etwa 2 - 3 mal größer als die für He bei gleicher Oberfläche. Es erscheint daher plausibel, daß diese Regel auch auf Systeme wie "Gas/Metall-oberflächen" erweiterbar ist. Für quantitative Vorhersagen müßte nur noch eine Größe gefunden werden, die den Einfluß des Metalls auf die Potentialtiefe beschreibt, analog der Dielektrizitätskonstanten bei Isolatoren³.

Für den Parameter $\langle u_z^2 \rangle$ ergab der Fit, wie oben beschrieben, den Wert $\langle u_z^2 \rangle = (0,006 \pm 0,003) \text{ \AA}^2$. Daraus läßt sich der Vibrationskoeffizient U^* aus Gl. (3.27) bestimmen zu

$$U^* = (10 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2 \cdot \text{K}^{-1}$$

Unter Zuhilfenahme des Debye-Modells für Festkörper ließe sich daraus eine Oberflächen-Debye-Temperatur errechnen, wenn man in Gl. (3.28) einen Wert für die Masse des Streuzentrums einsetzt. Im allgemeinen muß man dabei noch Korrekturen berücksichtigen, die von der endlichen Ausdehnung der Stoßpartner herrühren^{60,64}: Möglicherweise kann ein Gasatom mit mehreren Oberflächenbausteinen wechselwirken. Im Fall der hier vorliegenden Kohlenstoffbedeckung auf der Ni(110)-Oberfläche wäre deswegen erst zu klären, (i) welche "effektive" Masse des Streuzentrums hier anzunehmen wäre und (ii) wie die dann errechenbare Oberflächen-Debye-Temperatur zu interpretieren ist. Daher wurden hier nur die noch relativ anschaulichen und nicht stark modellgebundenen Werte von $\langle u_z^2 \rangle$ bzw. U^* angegeben.

Parallel zu den beschriebenen Messungen kann man auch versuchen, den Vibrationskoeffizienten U^* nach Gl. (3.29) dadurch zu bestimmen, daß man die Intensität des gespiegelten Strahls in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur mißt. Dies ist im Falle der Ni(110)C-Oberfläche dadurch erschwert, daß bei Temperaturen kleiner 600 K die Wasserstoffadsorption deutlich

einsetzt und bei Temperaturen höher 670 K die Kohlenstoffbedeckung ins Volumen diffundiert (vgl. Kap 3.3.3). Daher wurde für solche Messungen die Ni-Probe, ausgehend von Oberflächentemperaturen über 600 K, rasch und ohne Wasserstoffbeschuss abgekühlt und dann bei den niedrigeren Temperaturen nur jeweils das erste Meßsignal ausgewertet. Durch Änderung der Auswerteelektronik konnte sichergestellt werden, daß das entsprechende Meßsignal innerhalb von 100 ms nach Einsetzen des Wasserstoffbeschusses gebildet war. Daher konnte eine merkliche Verfälschung des Meßsignals durch die einsetzende Chemisorption des Wasserstoffs auf der Ni(110)C-Oberfläche die bis dahin wasserstofffrei war, vermieden werden. Nach der Aufnahme dieses Meßsignals wurde die Oberfläche dann wieder auf über 600 K hochgeheizt, um den Wasserstoff zu desorbieren. Die Ergebnisse dieser Meßreihe sind in Fig. 18 dargestellt.

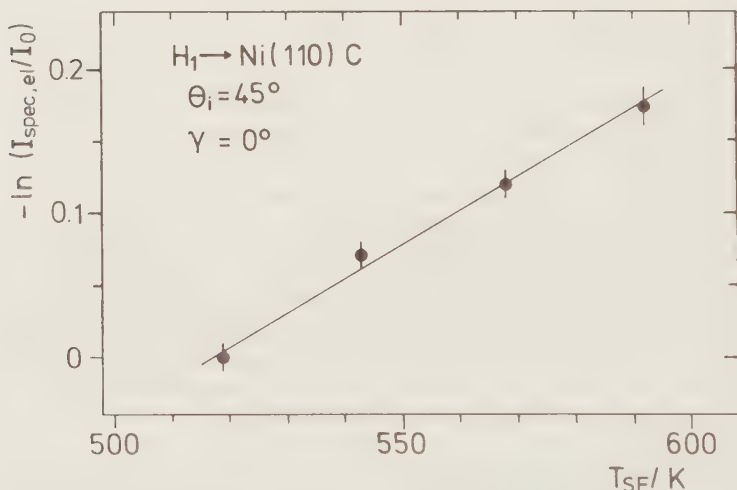


Fig. 18 : Temperaturabhängigkeit der an Ni(110)C rückgestreuten H-Intensität: Die dargestellten Meßpunkte sind aus der Intensität beim jeweils ersten Auftreffen des H-Atomstrahls auf die bis dahin wasserstofffreie Oberfläche gewonnen. Sie sind hier auf den Meßpunkt bei 519 K normiert und erlauben in der gezeigten Darstellung die Abschätzung des Vibrationskoeffizienten U^* aus der Steigung der eingezeichneten Geraden.

Aus der Steigung der Geraden durch die Meßpunkte in der Auftragung $-\ln(I_{\infty}/I_0)$ gegen die Oberflächentemperatur T_{SF} läßt sich der Vibrationskoeffizient U^* ablesen zu

$$U^* = (25 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2 \cdot \text{K}^{-1}$$

Dieser Wert ist nicht in sehr guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert von $U^* = (10 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2 \text{K}^{-1}$, wie er aus den Messungen bei konstanter Oberflächentemperatur durch Variation der senkrechten Komponente des Impulsübertrage gewonnen wurde. Jedoch war dort der Fit - wie beschrieben - nicht sehr sensitiv auf diesen Parameter, während hier mögliche Fehler durch Empfindlichkeitsänderungen des Atomstrahldetektors während der Abkühlzeit der Ni-Probe zu berücksichtigen wären. Diese Fehler sind allerdings nur schwierig abzuschätzen.

Die Aussagekraft der beiden Werte kann durch den Vergleich mit den Werten von U^* für die reine Ni(110)-Oberfläche einerseits und für das Volumen andererseits beurteilt werden. Für die Debye-Temperatur von Nickel im Volumen sind in der Literatur^{65,66} Werte von $\Theta_D^{\text{bulk}} = 375 \text{ K} - 450 \text{ K}$ genannt, während McRae et al.^{28,67,68} nach LEED-Untersuchungen für die Oberflächen-Debye-Temperatur $\Theta_D^{\text{surf}} = 220 \text{ K}$ angeben. Rechnet man nach Gl. (3.28) diese Angaben auf U_{bulk}^* bzw. U_{surf}^* um, so erhält man

$$U_{\text{bulk}}^* = (12 - 17) \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2 \cdot \text{K}^{-1}$$

$$U_{\text{surf}}^* = 50 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2 \cdot \text{K}^{-1}$$

Offensichtlich liegen die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte für den Vibrationskoeffizienten U^* für die Kohlenstoffbedeckung auf der Ni(110)-Fläche nahe beim Volumenwert U_{bulk}^* für das reine Nickel, während auf der relativ offen strukturierten reinen Ni(110)-Fläche mit erheblich größeren thermischen Auslenkungen der Oberflächenatome gerechnet werden muß. Daraus läßt sich folgern, daß die reine Nickel-Oberfläche mit den relativ großen thermischen Auslenkungen durch die Kohlenstoffbedeckung gerade so abgesättigt oder stabilisiert wird, daß an der Oberfläche die thermischen Auslenkungen gerade

wieder die Größenordnung der Volumenwerte erreichen. Diese Aussage läßt sich jedoch nicht ohne weiteres verallgemeinern; dazu wären weitere Messungen an reinen und mit Adsorbat bedeckten Oberflächen nötig.

Um ein Gefühl für die Größenordnung der thermischen Auslenkungen der Oberflächenbausteine zu geben, ist das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle u_z^2 \rangle \approx 0,006 \text{ \AA}^2$, wie es bei $T_{SF} = 605 \text{ K}$ bestimmt wurde, zu vergleichen mit dem Quadrat der Welligkeitsamplitude $\langle \zeta_o^2 \rangle = 0,023 \text{ \AA}^2$. Auch von daher ist leicht zu ersehen, daß die thermischen Auslenkungen an der Oberfläche bei der Streuung von Atomstrahlen und bei den gegebenen Temperaturen eine wesentliche Rolle spielen.

Die vorliegenden experimentellen Daten können mit Hilfe des Debye-Waller-Faktors in der üblichen Form nach Gl. (3.29) hinreichend gut beschrieben werden. Daher kann nach dem vorliegenden Material nicht entschieden werden, ob man an der Ni(110)-Oberfläche auch mit Beiträgen zum DWF rechnen muß, die nicht durch Erzeugung oder Vernichtung von Phononen beschrieben werden können. Die Möglichkeit von Elektron-Loch-Anregungen und ein entsprechender Beitrag zum DWF sind von Müller-Hartmann et al.⁶⁹ vorgeschlagen worden.

3.4. Streuung von polarisierten Wasserstoffatomen an der magnetisierten Ni(110)-Oberfläche

Rau und Sizmann^{13,70} haben mit einer Methode des Elektroneneinfangs gefunden, daß die Elektronen an der magnetisierten Ni(110)-Oberfläche praktisch zu 100% spinpolarisiert sind, und zwar parallel zum magnetischen Feld in der [001]-Richtung der Oberfläche. Dazu schießen sie einen 150 keV-Deuteronenstrahl unter streifendem Einfall (Θ_i bis zu $89,8^\circ$) auf die Nickel-Oberfläche und bestimmen anschließend, welche Spinpolarisation evtl. eingefangene Elektronen auf der Oberfläche hatten. Bei diesen Einfallswinkeln sollen die Deuteronen nicht in die Oberfläche eindringen, sondern in einem Abstand von der Größenordnung $1 \text{ \AA}$ vor der Oberfläche zurückgestreut werden⁷¹. Damit würden also die spinpolarisierten Elektronen deutlich über die "Oberfläche" hinausreichen.

Gerade neuere Arbeiten⁷²⁻⁷⁴ von verschiedenen Autoren beschäftigen sich eingehend mit der Oberflächenmagnetisierung und der Spinpolarisation der Elektronen an Nickel und insbesondere an Ni(110)-Oberflächen. Sie schließen übereinstimmend paramagnetische oder magnetisch "tote" Oberflächenschichten, wie sie vielfach vorhergesagt wurden, aus. Allerdings zeigt die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenmagnetisierung an Ni(110) eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur im Gegensatz zu der Volumenmagnetisierung⁷². Die verschiedenen Arten der Spinpolarisationsexperimente, wie z.B. Photoemission, Feldemission oder die Elektroneneinfangsspektroskopie, liefern jedoch zum Teil widersprechende Ergebnisse, so daß zur Klärung der offenstehenden Fragen in diesem interessanten und aktuellen Gebiet weitere Experimente dringend nötig sind.

Eine solche Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten stellt der Wasserstoffatomstrahl dar. Eine Untersuchung der Wechselwirkung eines hüllenspinpolarisierten H-Atomstrahls mit einer magnetisierten Ni(110)-Oberfläche sollte Aufschluß darüber geben, ob es magnetische Beiträge in dieser Wechselwirkung gibt, die in den Winkelverteilungen der rückgestreuten H-Atome sichtbar werden. Dazu wurde an die Ni-Probe ein mag-

netisches Feld der Stärke von $5 \cdot 10^3 \text{ Am}^{-1}$ in Richtung der [001]-Achse angelegt, die auch in der Einfallsebene des H-Atomstrahls lag.

Das Experiment ergab jedoch keinen merklichen Unterschied in den Winkelverteilungen, unabhängig davon, ob mit polarisiertem/unpolarisiertem H-Atomstrahl auf die magnetisierte/unmagnetisierte Ni-Probe geschossen wurde. Der einzige Unterschied könnte in der in die cos-Verteilung gestreuten Intensität liegen, da hier bereits kleine Änderungen der gemessenen Intensität wegen der Integration über den gesamten Halbraum zu großen Änderungen der Gesamtintensität in der cos-Verteilung führen. Die gemessenen Unterschiede lagen aber innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Gemessen wurde im übrigen sowohl an der reinen Ni(110)-Oberfläche als auch an der Kohlenstoffbedeckung im Temperaturbereich von jeweils 300 K bis 600 K.

Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die rückgestreuten thermischen H-Atome nichts von der Magnetisierung der Nickel-Probe und der möglichen Spinpolarisierung der Elektronen an der Oberfläche gespürt haben. Das heißt, daß das langreichweitige physikalische Wechselwirkungspotential, das von der Polarisationswechselwirkung herrührt, nicht meßbar verändert ist. Allerdings hätte man hier merkliche Änderungen auch nicht erwartet. Andererseits haben die rückgestreuten H-Atome offenbar mit Atomen der Kohlenstoffbedeckung gestoßen (vgl. dazu auch Kap. 3.3.2). Wenn überhaupt, so hätte man magnetische Beiträge beim Stoß eines hüllenspinpolarisierten H-Atoms mit einem Atom der Ni(110)-Oberfläche erwartet. Dabei jedoch beobachtet man praktisch keine rückgestreuten H-Atome, sondern nur die fast vollständige Rekombination der H-Atome zu H_2 -Molekülen. Eventuell vorhandene magnetische Beiträge zur Wechselwirkung sind deswegen in den Streuexperimenten nicht beobachtbar.

Es wurden jedoch - abhängig von der Magnetisierung der Nickel-Probe - Einflüsse auf die Kinetik der Rekombination des chemisorbierten Wasserstoffs beobachtet. Von diesen wird in Kap. 4.3.2 berichtet.

3.5. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse der Streuexperimente

Es wurde gezeigt, daß an der reinen Ni(110)-Oberfläche und an den Adsorbatstrukturen Ni(110)Schwefel und Ni(110)Kohlenstoff aus den Winkelverteilungen der an diesen Oberflächen rückgestreuten Wasserstoffatome auf das gleichzeitige Auftreten von elastischer, quasi-elastischer und reaktiver Streuung geschlossen werden kann. Während an der reinen Ni(110)-Oberfläche die reaktive Streuung, d.h. Rekombination des atomaren Wasserstoffs zu H_2 -Molekülen, eindeutig dominiert, zeigen die Ni(110)S- und Ni(110)C-Oberflächen auch das deutliche Auftreten der anderen Streuprozesse.

Das weitgehend gleiche Temperaturverhalten der rückgestreuten H-Atom-Intensität von den Ni(110)S- und Ni(110)C-Oberflächen bei Temperaturen unter 600 K läßt sich mit der zunehmenden Adsorption von Wasserstoff auf diesen Flächen erklären. Die auffallende Ähnlichkeit des Verhaltens gegenüber Wasserstoff scheint die Annahme zu rechtfertigen, daß in beiden Fällen das Substrat, die Ni(110)-Fläche, die dominierende Rolle bei der Adsorption des Wasserstoffs spielt.

Aus der Analyse der elastischen Intensitäten konnten Parameter für das physikalische Gas-Oberflächen-Wechselwirkungspotential bestimmt werden, die sich sehr gut in bisherige Vorstellungen und Kenntnisse einordnen lassen. Mit der erstmals beobachteten Beugung von Atomstrahlen an einer gesättigten Kohlenstoffbedeckung auf der Ni(110)-Oberfläche konnte gezeigt werden, daß jene für den H-Atomstrahl dieselbe Periodizität besitzt wie die reine Ni(110)-Fläche. Dagegen zeigt die Kohlenstoffbedeckung in LEED eine $c(2 \times 2)$ -Struktur. Offenbar ist die Atomstrahlstreuung weit empfindlicher auf die tatsächliche Ladungsverteilung an der Oberfläche als die Elektronenbeugung. Dies wurde erst kürzlich auch von Rieder und Engel⁵⁷ bei der Untersuchung der Wasserstoffadsorption auf Ni(110) bei tiefen Temperaturen mit einem Heliumatomstrahl in besonders schöner Weise bestätigt.

Die erfolgte Bestimmung der Tiefe des attraktiven Potentialteils im physikalischen Gas-Oberflächen-Wechselwirkungspotential deutet die Möglichkeit an, die von Hoinkes³ angegebene "Potentialregel" auch auf Gas-Metalloberflächen-Systeme zu erweitern.

Sowohl die Welligkeitsamplitude ζ_0 als auch das mittlere thermische Auslenkungsquadrat $\langle u_z^2 \rangle$ für Oberflächenbausteine der Ni(110)C-Oberfläche, wie sie sich aus den Messungen ergaben, können im Rahmen einfacher Modelle gut verstanden werden. Der Debye-Waller-Faktor konnte allerdings wegen der Wasserstoffadsorption nur in einem relativ kleinen Temperaturintervall untersucht werden. Nach den vorliegenden Ergebnissen bleibt daher die Frage offen, ob es nicht-phononische Beiträge zum DWF gibt, etwa durch Elektron-Loch-Anregungen⁶⁹.

Bei dem System H/Ni(110) ist jedoch auch die chemische Wechselwirkung von besonderem Interesse, die natürlich das Adsorptions-Desorptions-Verhalten des Wasserstoffs entscheidend beeinflusst. Dabei wäre insbesondere zu untersuchen, inwieweit das hier bestimmte physikalische Wechselwirkungspotential Einfluß auf die Kinetik von Adsorption und Desorption hat. Untersuchungen zu diesem System, soweit sie aus der Literatur bekannt sind, verwenden in fast allen Fällen das Angebot von H₂-Molekülen aus der Gasphase. Durch den dann notwendigen ersten Schritt der dissoziativen Adsorption wird die Untersuchung der Adsorptions-Desorptions-Kinetik natürlich komplizierter. Entscheidende experimentelle Vorteile kann man deshalb hier durch den Einsatz des Wasserstoffatomstrahls zur Untersuchung dieses Systems erwarten. Von den Ergebnissen der Experimente zu diesem Problemkreis wird im folgenden Kapitel berichtet.

4. UNTERSUCHUNGEN ZUM ADSORPTIONSSYSTEM "WASSERSTOFF AUF DER Ni(110)-OBERFLÄCHE" MIT DEM H-ATOMSTRAHL

Ein umfassender Überblick über bisherige Untersuchungen des Adsorptionssystems Wasserstoff/Nickel ist in "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie"⁷⁵ enthalten. Diese Untersuchungen, zum überwiegenden Teil an Nickel-Filmen, Pulvern, Folien, Drähten und an Nickel auf Trägern (z.B. SiO_2), sind sehr zahlreich, aber "die Autoren widersprechen sich häufig, so daß die Kinetik der Wasserstoffadsorption noch nicht als geklärt angesehen werden kann"⁷⁵. Zusammen mit den neueren Ergebnissen der Wasserstoffadsorption an Nickeleinkristallen (wie z.B. von Christmann et al.⁷⁶, Taylor und Estrup⁷⁷, oder von Lapujoulade und Neil⁷⁸) kann jedoch als gesichert gelten, daß Wasserstoffmoleküle ohne meßbare Aktivierungsenergie dissoziativ auf Nickel adsorbieren. Da die Bindungsenergie der Ni-H-Bindung etwa 2,9 eV⁷⁵ und die Dissoziationsenergie von H_2 etwa 4,5 eV beträgt, ist das Fehlen der Aktivierungsenergie sicher ein Hauptgrund für die katalytische Aktivität von Nickel bei Hydrierungsreaktionen: Denn zur Freisetzung eines H-Atoms sind hier eben nur maximal 2,9 eV erforderlich, während die Dissoziation des H_2 -Moleküls eine Energie von 4,5 eV verlangt. Das Fehlen einer Aktivierungsenergie steht denn auch im Gegensatz zur dissoziativen Adsorption von H_2 auf Kupfer, die eine deutliche Aktivierungsenergie erfordert⁷⁹. Über die Desorption des Wasserstoffs von Nickel gilt als gesichert, daß der Wasserstoff weitgehend molekular desorbiert.

Um die Desorption des Wasserstoffs isoliert von der Adsorption zu untersuchen, wurden in den letzten Jahren vermehrt sogenannte "Permeationsexperimente" durchgeführt. In solchen Experimenten wird der zu desorbierende Wasserstoff durch Volumendiffusion von der "Rückseite" der Metallproben her an die zu untersuchende Oberfläche gebracht und die Winkelverteilung und die Energie der desorbierenden Wasserstoffmoleküle gemessen. Dabei wurde von Van Willigen⁸⁰ und von

Comsa et al.⁸¹ an polykristallinem Nickel und an den Ni(111)- und Ni(110)-Oberflächen⁸¹ deutliche Abweichungen von der einfachen Cosinus-Verteilung gefunden. Darüberhinaus konnte man auch aus der Geschwindigkeitsverteilung der desorbierten H₂-Moleküle schließen, daß sie keineswegs im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche gewesen sein konnten. Eine neuere Interpretation dieser Resultate von Comsa et al.⁹¹ deutet jedoch darauf hin, daß die Ursache dieser Abweichungen ihren Grund auch in der "Permeationsmethode" selbst haben kann und kein allgemeines Charakteristikum der Desorption von H₂ von Nickeloberflächen ist.

Mit dem Wasserstoffatomstrahl, wie er in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, hat man nun die Möglichkeit, sowohl das Adsorptionsverhalten des atomaren Wasserstoffs ohne den Zwischenschritt der dissoziativen Adsorption als auch die Desorption genau zu untersuchen. Diese Möglichkeit ist dadurch gegeben, daß mit dem Atomstrahl eine definierte Zahl von Wasserstoffatomen pro Fläche der Oberfläche in einem definierten Zeitraum angeboten werden kann, während nach Unterbrechung des Atomstrahls praktisch nur Desorption vorkommt. Zugleich läßt sich der Atomstrahl simultan als Sonde für den Grad der Oberflächenbedeckung mit Wasserstoff verwenden. Dies wird weiter unten noch ausführlich diskutiert werden. So bietet sich der Wasserstoffatomstrahl als sehr gut geeignetes Instrument zur Untersuchung des Adsorptionssystems "Wasserstoff/Nickel" an.

4.1. Theoretische Vorstellungen zur Adsorption

Traditionsgemäß unterscheidet man bei der Adsorption zwischen Physisorption und Chemisorption, wobei man von Chemisorption bei Bindungsenergien $\geq 0,5$ eV spricht. Die Physisorption (Bindungsenergien $\leq 0,1$ eV) führt man auf Van der Waals-Kräfte zurück (vgl. Kap. 3), während bei Chemisorption schon eine chemische Bindung vorliegt, die kovalent oder ionisch sein kann. Eine scharfe Abgrenzung der verschiedenen Arten der Adsorption ist jedoch nicht möglich.

Die Chemisorption eines Wasserstoffatoms an einer Metalloberfläche kann man sich qualitativ folgendermaßen vorstellen: Solange das Wasserstoffatom weit genug von der Metalloberfläche entfernt ist, ist sein $1s$ -Elektron in einem Zustand mit ziemlich scharf definierter Energie (Ionisierungsenergie $I = 13,6$ eV). Dieser Zustand liegt deutlich unter dem Fermi-niveau des Metalls (Austrittsarbeit $\Phi \approx (5-6)$ eV). Dabei stellt man sich das Metall als ein Kontinuum elektronischer Zustände vor, die bis zum Fermi-niveau besetzt sind. So wird einerseits der $1s$ -Zustand des H-Atoms an einer Metalloberfläche nicht unbesetzt sein können, das H-Atom wird also nicht als H^+ -Ion längere Zeit existieren können. Andererseits liegt aufgrund der Coulombschen Abstoßung das $1s$ -Niveau für ein zweites Elektron darin nur etwa $0,75$ eV unter dem Vakuumniveau, also über dem Fermi-niveau des Metalls. Daher wird auch der Elektronenübergang vom Metall auf das adsorbierte Wasserstoffatom nur sehr gering sein. Dies wird durch die Messung eines sehr kleinen Dipolmoments experimentell bestätigt⁷⁶. Das an einer Metalloberfläche chemisorbierte H-Atom wird also im wesentlichen kovalent gebunden sein.

Die erste quantitative theoretische Beschreibung der Chemisorption von Wasserstoff auf Übergangsmetallen wurde von Newns⁸² entwickelt. Dabei verwendete er den sogenannten "Anderson-Formalismus" (LCAO-MO-Modell in Hartree-Fock Näherung) und koppelte zunächst nur das $H\ 1s$ -Niveau an das d -Band des Metalls. Ähnliche Rechnungen wurden u. a. auch von Grimley⁸³ und von Einstein und Schrieffer⁸⁴ durchgeführt.

Ein entscheidender Nachteil der Rechnungen nach der MO-Methode (Molecular Orbital Method) ist jedoch, daß Korrelationseffekte vollkommen vernachlässigt werden, da die MO-Methode im Prinzip eine Einelektronennäherung ist. Zur Lösung der Eigenwertprobleme benutzt sie sogenannte Molekülorbitale (MO), die im einfachsten Fall Linearkombinationen von Atomorbitalen sind (LCAO-MO). Die Korrelationseffekte können nun entweder in einem erweiterten Anderson-Formalismus, wie von Brenig und Schönhammer⁸⁵ gezeigt, oder z.B. in einem Hybrid-Modell von MO für das Substrat und der Heitler-Londonschen-Näherungsmethode (auch Valence-Bond (VB)-Methode genannt) für die Bindung des Adsorbats an die Festkörperoberfläche mitgenommen werden. Ein solches MO-VB-Hybridmodell wurde von Schrieffer et al.^{86,87} vorgeschlagen.

4.2. Beschreibung der Adsorptions-Desorptions-Kinetik

Ein zunächst ganz anderes Bild vermittelt die Betrachtung der Chemisorption aus thermodynamischer Sicht mit der Oberfläche als "Wärmebad". Die Grundvorstellungen dazu wurden schon früh von Langmuir⁸⁸ und von Lennard-Jones¹ entwickelt, haben jedoch bis heute keine wesentlichen Veränderungen erfahren.

Betrachtet man alleine die Adsorption, so führt das zu folgender Reaktionsgleichung:



wobei FP ein freier Adsorptionsplatz auf der Oberfläche sein soll. Die Adsorptionsrate r_a , das ist die Zahl der adsorbierten Teilchen pro Zeit und Fläche, läßt sich dann schreiben als

$$(4.2) \quad r_a = s \cdot I_0$$

Dabei ist I_0 die Zahl der pro Zeit und Fläche auftreffenden

Gasteilchen und s der Sticking-Koeffizient, der angibt, welcher Anteil der auftreffenden Teilchen auch tatsächlich adsorbiert wird. Dieser Anteil wird im allgemeinen von der bereits vorhandenen Bedeckung abhängen. Im Falle einer nicht aktivierten Adsorption kann man dann schreiben:

$$(4.3) \quad s = \alpha(\theta) \cdot f(\theta)$$

In diesem Ausdruck ist $\alpha(\theta)$ der Kondensationskoeffizient und $f(\theta)$ berücksichtigt die zur Adsorption zur Verfügung stehenden freien Adsorptionsplätze. Beide Größen hängen i.a. von der relativen Oberflächenbedeckung θ ab (θ = Zahl der besetzten Adsorptionsplätze/Gesamtzahl der Adsorptionsplätze). Am einfachsten ist der Ausdruck $f(\theta)$ zu diskutieren: Belegt ein adsorbiertes Teilchen nur einen Adsorptionsplatz, dann beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß ein ankommendes Teilchen auf einen freien Adsorptionsplatz trifft

$$(4.4) \quad f(\theta) = 1 - \theta$$

Die Kinetik der Desorption läßt sich in ähnlicher Weise beschreiben: Die Zahl der desorbierenden Teilchen wird proportional der Zahl der adsorbierten Teilchen sein, also proportional zur relativen Bedeckung θ . Für den Fall, daß der Desorption eine Rekombination von zwei adsorbierten Teilchen vorausgehen sollte, wird die Zahl der desorbierenden Moleküle proportional zu θ^2 sein und man spricht dann von einer Desorptionskinetik 2. Ordnung. Im allgemeinen Fall beschreibt man die Abhängigkeit von der Bedeckung durch eine Funktion $f'(\theta)$. Weiterhin werden nur die adsorbierten Komplexe desorbieren können, die die notwendige Aktivierungsenergie E_A für die Desorption besitzen. Dies wird in einem Boltzmannfaktor, der von der Oberflächentemperatur T_{SF} abhängt, zum Ausdruck gebracht. Die Desorptionsrate r_d läßt sich dann schreiben als

$$(4.5) \quad r_d = \beta(\theta) \cdot f'(\theta) \cdot \exp \left\{ - E_A / k_B \cdot T_{SF} \right\}$$

wobei der Desorptionskoeffizient $\beta(\theta)$ die Bedeutung eines

Frequenzfaktors hat. Bei einer Desorption 1. Ordnung bedeutet dieser Faktor noch recht anschaulich die charakteristische Frequenz des adsorbierten Teilchens im Gas-Oberflächen-Potential. Im allgemeinen jedoch ist dieser Frequenzfaktor nicht mehr so einfach zu interpretieren und er muß daher auch alle unbestimmbaren und speziellen Eigenheiten des untersuchten Systems auffangen.

Für die Änderung der relativen Oberflächenbedeckung θ gilt dann folgende Differentialgleichung:

$$(4.6) \quad \frac{d}{dt} \theta = r_a - r_d$$

Allerdings gibt es zahlreiche Hinweise darauf, daß bei vielen Adsorptionssystemen sogenannte "Precursor states" eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Darunter hat man sich relativ schwach gebundene Adsorptionszustände vorzustellen, die nicht an bestimmten Oberflächenplätzen lokalisiert sondern vielmehr parallel zur Oberfläche mobil sind. Dafür kommen einerseits Zustände im Physisorptionspotential und andererseits, nach einem Vorschlag von Harris und Kasemo¹⁵, auch energetisch hochliegende Zustände im Chemisorptionspotential, die ebenfalls parallel zur Oberfläche mobil sein können, in Betracht. Inwieweit hier noch zwischen Physisorptions- und Chemisorptionszuständen unterschieden werden kann, wird weiter unten noch diskutiert werden. Der Einfluß solcher Precursor-Zustände auf die Adsorptions-Desorptions-Kinetik ist in theoretischen Arbeiten von King⁹⁵ und von Cassuto und King⁹⁶ ausführlich diskutiert worden. Man sieht sofort, daß ein solcher parallel zur Oberfläche mobiler Zustand bei der Adsorption Einfluß auf den Sticking-Koeffizienten (vgl. Gl. (4.2)) haben kann, da ein Teilchen in einem solchen Zustand mit größerer Wahrscheinlichkeit einen freien Chemisorptionsplatz auf der Oberfläche finden kann. Bei der Desorption ist die eventuelle Mitwirkung eines Precursor-Zustands besonders bei der Interpretation der Ergebnisse der Thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS) zu berücksichtigen⁹⁵ und Harris et al.¹⁶ weisen auch auf eine mögliche Bedeutung bei Oberflächenreaktionen hin.

Neben dem Einfluß der Precursor-Zustände auf die Kinetik der Adsorption und Desorption können auch Wechselwirkungen der adsorbierten Teilchen untereinander die oben beschriebene einfache Kinetik weiter komplizieren^{96,97}.

Im Falle einer Desorptions-Kinetik 2. Ordnung, also Desorption nach Rekombination, kann man bereits von einer Oberflächen-Reaktion sprechen. Üblicherweise klassifiziert man solche Oberflächenreaktionen nach zwei Typen: Läuft die Reaktion zwischen Partnern ab, die in einem chemisorbierten Zustand auf der Oberfläche und auch im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche stehen, so spricht man von einem "Langmuir-Hinshelwood-(LH)-Mechanismus". Ein Beispiel dafür wäre:



Läuft die Reaktion dagegen ab, wenn nur ein Reaktionspartner in einem chemisorbierten Zustand und im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche vorliegt, so bezeichnet man dies als "Eley-Rideal-(ER)-Mechanismus", z.B.:



Beim ER-Mechanismus unterschied man in der Literatur (siehe z.B. Ref.¹⁰⁰) bisher dabei nicht, ob der zweite Reaktionspartner direkt aus der Gasphase kommt oder ob er in einem möglichen Precursor-Zustand (z.B. Physisorptionszustand) vorliegt. Der Grund dafür liegt darin, daß diese schwach gebundenen Zustände Bindungsenergien E in der Größenordnung der thermischen Energie $k_B T_{SF}$ haben. Schätzt man nun ihre mittlere Lebensdauer in diesem Zustand nach der Faustformel⁹⁸ $\tau = \tau_0 \exp\left\{E/k_B \cdot T_{SF}\right\}$ mit $\tau_0 \approx 10^{-13} \text{ s}$ ab, so sieht man, daß wegen $\tau \approx \tau_0$, die Besetzung eines Precursor-Zustands meist proportional zum Angebot aus der Gasphase sein wird.

Dagegen definieren Harris und Kasemo¹⁵ den ER-Mechanismus so, daß er nur das direkte Auftreffen eines Gasteilchens auf ein an der Oberfläche chemisorbiertes Teilchen, die sofortige Bildung des Reaktionsprodukts und dessen Desorption beschreibt.

Nach dieser strengeren Definition stellen dann der LH- und der ER-Mechanismus nur die beiden Extremfälle von möglichen Oberflächenreaktionen dar, während dann bei Reaktionen, in denen Precursor-Zustände eine Rolle spielen, von "Precursor-Mechanismus" gesprochen wird^{15,16}. Im folgenden wird nun diese eindeutigere Definition der verschiedenen Reaktionsmechanismen verwendet.

Die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Mechanismen im Experiment gelingt häufig mit der "Modulated Molecular Beam Spectroscopy". Einen Überblick über Anwendungen und Erfolge dieser Methode findet man z.B. bei Jones et al.⁹⁹ oder bei Ertl¹⁰⁰, wobei jedoch die Bedeutung der "Precursor-Mechanismen" weitgehend noch nicht berücksichtigt wurde.

Im folgenden werden nun die Ergebnisse der Atomstrahluntersuchungen am Adsorptionssystem H / Ni(110) diskutiert und es wird geprüft werden, inwieweit sie sich mit den hier angeführten Modellen beschreiben lassen.

4.3. Ergebnisse der Untersuchungen mit dem H-Atomstrahl am Adsorptionssystem "Wasserstoff/Ni(110)"

4.3.1. Messungen am System "Wasserstoff auf der reinen Ni(110)-Oberfläche"

Wie schon in Kap. 3.1 beschrieben, werden bei Beschuß der reinen Ni(110)-Oberfläche mit atomarem Wasserstoff nur maximal 2 Prozent der auftreffenden H-Atome auch wieder atomar zurückgestreut. Die übrigen rekombinieren und verlassen die Oberfläche als H_2 -Moleküle. Diese können im Restgas bei der Untersuchung mit dem Massenspektrometer sofort bei Auftreffen des H-Atomstrahls auf die Oberfläche nachgewiesen werden. Das Experiment zeigt, daß die H_2 -Produktion praktisch simultan mit dem Einlaufen des H-Atomstrahls auftritt (d.h. innerhalb der durch die Auswertelektronik gegebenen Zeitkonstanten von $\tau_{int} = 10^{-2}$ s). Eine Abhängigkeit dieses Verhaltens von der Oberflächen-temperatur wurde nicht beobachtet.

In dem untersuchten Temperaturbereich von 290 K bis 670 K ist zumindest bei den höheren Temperaturen über 500 K zu erwarten, daß die Gleichgewichtsbedeckung mit chemisorbiertem Wasserstoff unter den gegebenen Atomstrahlbedingungen vernachlässigbar gering ist. Bei Temperaturen kleiner als 300 K sollte dagegen die Bedeckung die Größenordnung einer Monolage haben. Diese Annahmen stützen sich auf die Messungen der Wasserstoffbedeckung in diesem Temperaturbereich von Christmann et al.²⁹ und von Lapujoulade und Neil⁸⁹, ebenfalls an der reinen Ni(110)-Oberfläche.

Demzufolge kann die praktisch vollkommene Rekombination der mit dem Atomstrahl auftreffenden Wasserstoffatome weder mit einer Reaktion nach dem Langmuir-Hinshelwood- noch mit einer nach dem Eley-Rideal-Mechanismus allein befriedigend erklärt werden. Denn der LH-Mechanismus würde als ersten Schritt den Übergang der auftreffenden H-Atome in den chemisorbierten

Zustand und die Einstellung des thermischen Gleichgewichts mit der Oberfläche erfordern. Gegen diesen Mechanismus spricht vor allem, daß bei den niedrigen Temperaturen die Oberfläche mit chemisorbiertem Wasserstoff weitgehend gesättigt und deswegen dieser Schritt für die Strahlato- me gar nicht möglich ist. Darüberhinaus würde die H_2 -Bildungs- rate stark von der Oberflächentemperatur abhängen (vgl. Gl. (4.5)), während im Experiment eine Temperaturabhängig- keit nicht beobachtet wurde. Auch der ER-Mechanismus schei- det aus, da bei diesem die H_2 -Bildungsrate von der Vorbe- legung der Oberfläche mit chemisorbiertem Wasserstoff ab- hängen würde. Im Experiment wurde die Vorbelegung von $\theta \approx 0$ bis $\theta \approx 1$ durch die Oberflächentemperatur variiert und es wurde keine solche Abhängigkeit der H_2 -Bildungsrate vom Grad der Vorbelegung gefunden.

Die einzige Möglichkeit zur Erklärung des beschriebenen Ver- haltens ist dann eigentlich nur noch die Rekombination im Precursor-Zustand. Dieser Rekombinations-Mechanismus soll im folgenden noch genauer untersucht werden.

4.3.2. Messungen am System "Wasserstoff auf der Ni(110)C- Oberfläche"

Die zusätzliche Belegung mit Kohlenstoffatomen bedeutet zu- nächst sicher einen drastischen Eingriff in die Eigenschaften der Ni(110)-Oberfläche. Allerdings ergab schon die Diskussion der Streuexperimente in Kap. 3 den Hinweis, daß zumindest bei der Wasserstoffadsorption die Ni(110)-Oberfläche die dominierende Rolle spielt und nicht das jeweilige Adsorbat (dort Kohlenstoff bzw. Schwefel). Ähnliches wurde auch in den im folgenden beschriebenen Experimenten an der Ni(110)C-Ober- fläche deutlich: Solange die Kohlenstoffbedeckung merklich unter der Sättigungsbedeckung blieb, wurde keine deutliche Veränderung zumindest der Meßgrößen festgestellt, mit denen die Adsorptions-Desorptions-Kinetik beschrieben wird. Es wird jedoch in jedem Fall zu prüfen sein - auch durch Ver-

gleich mit Literaturdaten - inwieweit das Verhalten der Oberfläche in den Experimenten noch durch das der reinen Ni(110)-Fläche repräsentiert wird.

Ein Vorteil der mit Kohlenstoff bedeckten Ni(110)-Fläche ist natürlich, daß aus der Analyse der rückgestreuten Wasserstoffatome Rückschlüsse über die Vorgänge auf der Oberfläche selbst möglich sind.

4.3.2.1. Bestimmung der relativen Bedeckung mit Wasserstoff

Wie bereits in Kap. 3.3.3 diskutiert und wie aus Fig. 9 zu ersehen war, hängt vor allem die Intensität der elastisch in Spiegelrichtung gebeugten Wasserstoffatome von der zusätzlichen Belegung der Ni(110)C-Oberfläche mit Wasserstoff ab: Mit zunehmender Bedeckung fällt die Intensität der elastisch in Spiegelrichtung gestreuten Atome, steigt jedoch bei abnehmender Bedeckung sofort wieder an. Daher wird folgender Ansatz versucht:

$$(4.9) \quad \frac{I_0 - I}{I_0} \propto \Theta$$

mit I = elastische Intensität in Spiegelrichtung
 I_0 = elastische Intensität in Spiegelrichtung
bei $\Theta = 0$
 Θ = relative Oberflächenbedeckung

Dieser zunächst recht willkürlich erscheinende Ansatz wird nicht nur durch seinen Erfolg gerechtfertigt. Vielmehr haben auch Poelsema et al.⁹² bei der Untersuchung der Adsorptions-Desorptions-Kinetik von Wasserstoff auf einer gestuften Platin-Oberfläche mit Heliumbeugung die Gültigkeit von Gl. (4.9) experimentell festgestellt. Die Proportionalitätskonstante zu Gl. (4.9) liegt nach Angaben dieser Autoren bei nicht zu hoher Bedeckung in der Größenordnung von 1, ein Wert, der sich auch im Rahmen dieser Arbeit bestätigt hat. Auch Horne et al.¹⁰¹ arbeiten bei der Untersuchung der elastischen Streuung von He und H₂ an Ag(111)-Oberflächen mit einer ähnlichen

Annahme und erklären sie durch ein einfaches "Abschattungsmodell" durch das Adsorbat. Eine theoretische Erklärung des linearen Zusammenhangs in Gl. (4.9), allerdings mit einem deutlich größeren Proportionalitätsfaktor als hier angenommen, geben García und Cábrea¹⁰².

In den im folgenden beschriebenen Anwendungen wird sich zeigen, daß sich mit dem Ansatz nach Gl. (4.9) die Meßergeb-

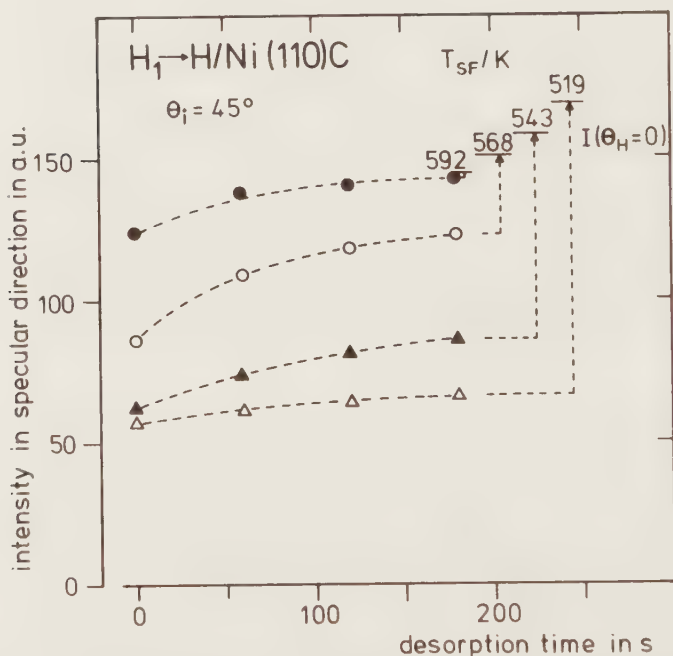


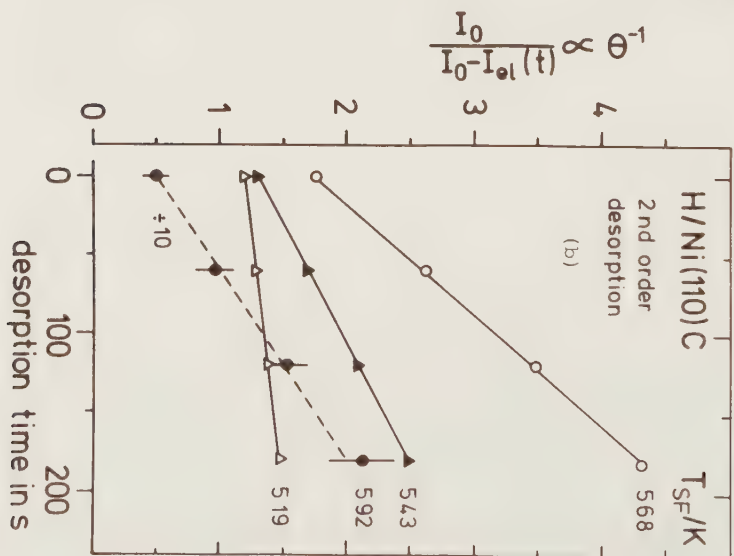
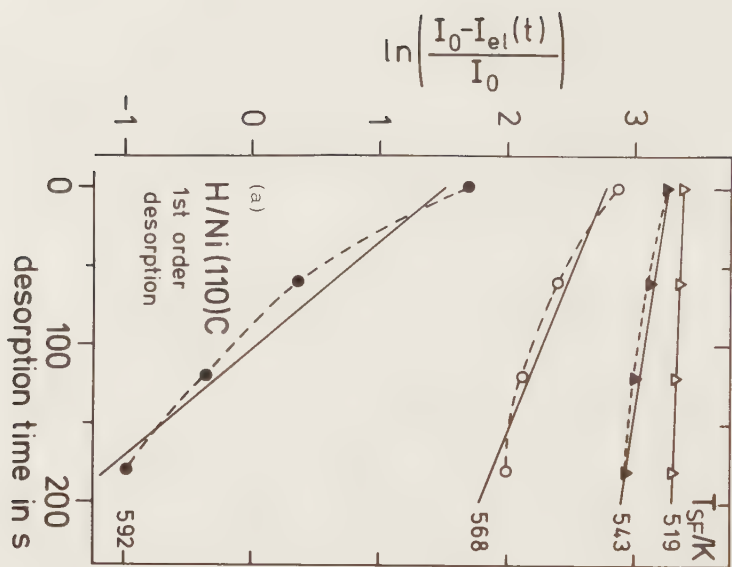
Fig. 19 : Änderung der gespiegelten H-Intensität durch Desorption des Wasserstoffs von der Ni(110)C-Oberfläche. Mit dem H-Atomstrahl wurde bei der jeweiligen Oberflächentemperatur T_{SF} eine Sättigungsbedeckung an Wasserstoff eingestellt und dann die Desorption in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. In einem weiteren Meßlauf wurde der Anteil des quasielastischen Untergrunds an den Intensitäten ermittelt und so nach Gl. (4.9) ein der H-Bedeckung proportionales Signal gebildet. In dieser Darstellung ist jedoch noch das direkte Meßsignal der H-Intensität in Spiegelrichtung dargestellt. Zusätzlich ist im rechten Teil der Figur das Signal gezeigt, das man von der wasserstofffreien Ni(110)C-Fläche bei der jeweiligen Temperatur erhält.

nisse recht erfolgreich beschreiben lassen. Ein Vorteil dieses Ansatzes ist es auch, daß er bereits implizit eine Debye-Waller-Korrektur enthält, da in dem Ausdruck $(I_0 - I)/I_0$ in den Intensitäten der gleiche DWF vorkommen sollte. Durch die Division wird der Ausdruck dann temperaturunabhängig und bei den im folgenden beschriebenen Messungen mit der Oberflächentemperatur als Parameter muß auf den DWF nicht mehr gesondert korrigiert werden.

4.3.2.2. Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Desorption des chemisorbierten Wasserstoffs

Mit dem Atomstrahl ist es möglich, die Desorption des Wasserstoffs von der Oberfläche isoliert von der Adsorption zu untersuchen. Dazu wurde die Oberfläche über den H-Atomstrahl jeweils mit Wasserstoff gesättigt, d.h. unter den gegebenen Bedingungen in das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht gebracht. Dann wurde der Atomstrahl unterbrochen, so daß praktisch nur noch Desorption vorkommen konnte. In Abhängigkeit von dieser "Desorptionszeit" wurde dann entsprechend Gl. (4.9) die verbliebene Bedeckung bestimmt, wobei dazu dort der Proportionalitätsfaktor 1 angenommen wurde.

Bei diesen Messungen wurde ebenso vorgegangen wie bei der Bestimmung des DWF in Kap. 3.3.6.6 beschrieben: Nach Ablauf der Desorptionszeit wurde nur jeweils das erste Meßsignal der rückgestreuten Wasserstoffatome ausgewertet. Im Experiment wurde durch entsprechende Einstellung der Auswertelektronik sichergestellt, daß dieses Signal innerhalb von 100 ms nach Auftreffen des H-Atomstrahls auf die Oberfläche gebildet war; daher ist eine wesentliche Verfälschung des Meßsignals durch die unter dem Beschuß des H-Atomstrahls zunehmende H-Bedeckung noch nicht zu erwarten. Daran anschließend wurde über den H-Atomstrahl wieder die ursprüngliche Wasserstoffbedeckung eingestellt. Unter sonst konstanten Versuchsbedingungen wurde also nur der Einfluß der Desorptionszeit bestimmt (Fig. 19).



Dies wurde für verschiedene Oberflächentemperaturen durchgeführt. Fig. 19 zeigt die direkten Meßergebnisse und man sieht, daß mit zunehmender Desorptionszeit die in Spiegelrichtung gestreute Intensität jeweils zunimmt. Aus diesen Meßsignalen muß dann noch der elastisch gespiegelte Anteil extrahiert werden. Weiter ist die Bestimmung des Signals für $\theta = 0$ erforderlich. Die Verfahren dazu sind bereits in Kap. 3.3 beschrieben worden. Mit den so erhaltenen Daten für die relative Oberflächenbedeckung mit Wasserstoff lassen sich schließlich die Parameter, die die Desorptionskinetik beschreiben, entsprechend Gl. (4.5) bestimmen.

In Fig. 19 ist auch zu erkennen, daß die mittlere Lebensdauer eines H-Atoms auf der Oberfläche in der Größenordnung der verwendeten Desorptionszeiten von etwa 100 Sekunden bei den gegebenen Oberflächentemperaturen liegt. Daher ist davon auszugehen, daß in diesem Experiment nur die Desorption des auf der Oberfläche chemisorbierten Wasserstoffs, der weiterhin mit der Oberfläche im thermischen Gleichgewicht steht, untersucht wird. Die Precursorzustände spielen hier wegen ihrer geringen Lebensdauer (vgl. Kap. 4.3.1) keine Rolle.

Wegen des Fehlens der Adsorption heißt die Differentialgleichung (4.6) für die Desorptionskinetik 1. Ordnung

$$(4.10) \quad \frac{d}{dt} \theta = -\beta \cdot \theta \cdot \exp \left\{ -E_A / k_B \cdot T_{SF} \right\}$$

Unter der Voraussetzung, daß der Frequenzfaktor β und die Aktivierungsenergie E_A nicht von der Bedeckung abhängen, erhält man als Lösung

$$(4.11) \quad \theta(t) = \theta(t=0) \cdot \exp \left\{ -\beta \cdot \exp \left\{ -E_A / k_B \cdot T_{SF} \right\} \cdot t \right\}$$

Fig. 20 : Auswertung der Desorptionsmessung aus Fig. 19 auf die Ordnung der Desorptionskinetik. In (a) ist eine Auswertung nach 1. Ordnung versucht und es sind die Ausgleichsgeraden eingezeichnet. Man erkennt allerdings eine systematische Abweichung der Meßpunkte vom erwarteten Kurvenverlauf. Dagegen zeigt die Auswertung nach 2. Ordnung (b) eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Verlauf.

Fig. 20 a zeigt die Auftragung der Meßdaten, die aus Fig. 19 erhalten wurden, in logarithmischer Darstellung als Funktion der Zeit. Bei einer Desorptionskinetik 1. Ordnung müßten die Daten in dieser Darstellung gemäß Gl. (4.11) auf einer Geraden liegen. Man erkennt jedoch, daß dies nur schlecht erfüllt ist. Vielmehr fällt die Oberflächenbedeckung anfangs, d.h. bei den höheren Bedeckungen, stets stärker als dann später bei niedrigerer Bedeckung. Gerade dieses Verhalten ist typisch für eine Desorptionskinetik 2. Ordnung, also für

$$(4.12) \quad \frac{d}{dt} \Theta = - \beta \cdot \Theta^2 \cdot \exp \left\{ - \frac{E_A}{k_B \cdot T_{SF}} \right\}$$

mit der Lösung

$$(4.13) \quad \Theta(t) = \frac{\Theta(t=0)}{1 + \beta \cdot \Theta(t=0) \cdot \exp \left\{ - \frac{E_A}{k_B \cdot T_{SF}} \right\} \cdot t}$$

Umformung von Gl. (4.13) ergibt

$$(4.14) \quad \frac{1}{\Theta(t)} = \frac{1}{\Theta(t=0)} + \beta \cdot \exp \left\{ - \frac{E_A}{k_B \cdot T_{SF}} \right\} \cdot t$$

wobei bei der Lösung wieder angenommen wurde, daß sowohl β als auch E_A nicht von Θ abhängen.

In Fig. 20 b sind die experimentell ermittelten Bedeckungswerte in einer Darstellung entsprechend zu Gl. (4.14) aufgetragen und es ist zu erkennen, daß die Meßpunkte sehr gut auf der erwarteten Geraden liegen. Aus den Steigungen dieser Geraden läßt sich wiederum in einer logarithmischen Auftragung gegen $1/T_{SF}$ die Aktivierungsenergie E_A für die Desorption bestimmen. Dies ist in Fig. 21 durchgeführt und es ergibt sich folgender Wert:

$$E_A = (1,25 \pm 0,1) \text{ eV}$$

Auch der Frequenzfaktor β läßt sich bestimmen zu

$$\beta = (5 \pm 4) \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$

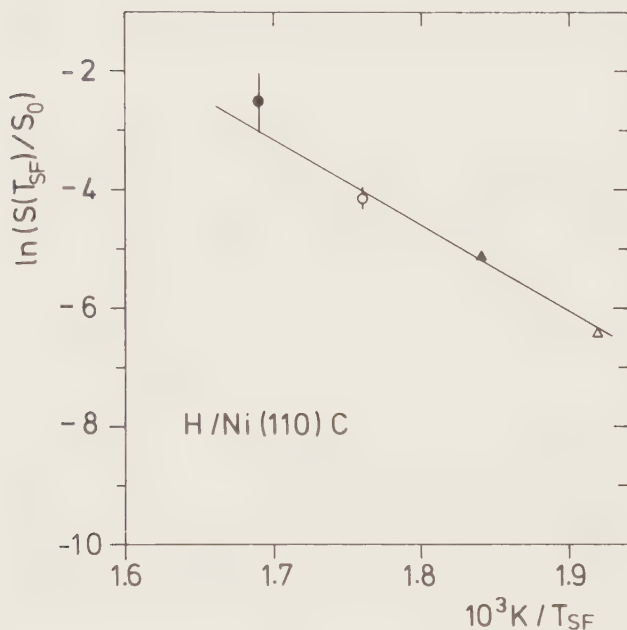


Fig. 21 : Die Auswertung der Steigungen $S(T_{SF})$ der Geraden in Fig. 20 b läßt die Bestimmung S_F der Aktivierungsenergie für die Desorption von Wasserstoff zu. Dazu sind die Steigungen in logarithmischer Darstellung ($S_0 = 1 \text{ s}^{-1}$ aus Dimensionsgründen) gegen $1/T_{SF}$ aufgetragen. Aus der Steigung dieser Geraden erhält man für die Aktivierungsenergie den Wert $E_A = (1,25 \pm 0,1) \text{ eV}$ für eine Desorption nach Rekombination, während die Extrapolation der Geraden für $1/T_{SF} = 0$ aus dem erhaltenen Achsenabschnitt den Frequenzfaktor β liefert.

Der erhaltene Wert für die Aktivierungsenergie E_A ist unter Berücksichtigung der experimentellen Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur von Christmann et al.⁷⁶ und von Lapujoulade et al.⁸⁹ dafür angegebenen Werten zwischen 0,9 eV bis 1 eV. Allerdings glauben Christmann et al.⁷⁶ nach ihren TDS-Ergebnissen an eine Desorption 1. Ordnung bei dem System "Wasserstoff/Ni(110)" - im Gegensatz zu den Ni(100)- und Ni(111)-Flächen, bei denen sie Desorption 2. Ordnung gefunden haben - und versuchen dies mit der Annahme einer zwei-

dimensionalen Kondensation zu erklären. Gerade diese Erklärung jedoch wurde von Halsey¹⁰³ kritisiert und es wurden weitere Experimente dazu vorgeschlagen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kann festgestellt werden, daß die Beschreibung der Desorptionskinetik von Wasserstoff von der Ni(110)C-Oberfläche durch Desorption nach Rekombination am besten mit den Meßergebnissen übereinstimmt, zumal auch die Annahme einer bedeckungsunabhängigen Aktivierungsenergie gerechtfertigt zu sein scheint^{76,89}. Darauf deuten auch vorliegende Rechnungen von Fassaert und Van der Avoird¹⁰⁴ für die Wasserstoffadsorption auf der Ni(110)-Oberfläche hin.

Toya et al.⁹³ geben in ihrer Arbeit eine Vorstellung davon, wie die Rekombination auf der Oberfläche im mikroskopischen Bild ablaufen könnte: Sie gehen davon aus, daß Wasserstoffatome auf benachbarten Adsorptionsplätzen einen "kritischen H_2 -Komplex" bilden können, wobei auch angenommen wird, daß dabei Vibrations-Moden eine wesentliche Rolle spielen, was dann schließlich dazu führen kann, daß der H_2 -Komplex die Oberfläche verlassen kann.

Die Desorption nach Rekombination kann man sich anhand eines Potentialdiagramms plausibel machen, das auf Lennard-Jones¹ zurückgeht. Dieses ist in Fig. 22 (entnommen aus Ref.¹⁰⁵)

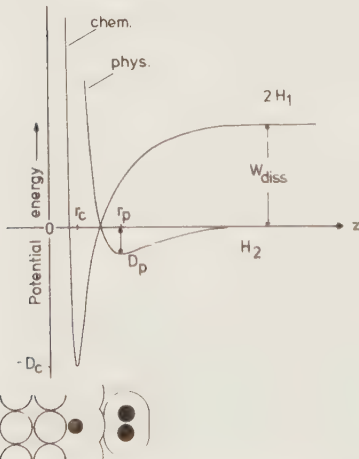


Fig. 22 : Schematisches Diagramm für die potentielle Energie der Physisorption und Chemisorption für ein H_2 -Molekül bzw. 2 H-Atome und die Nickeloberfläche. (Nach Ref.¹⁰⁵)

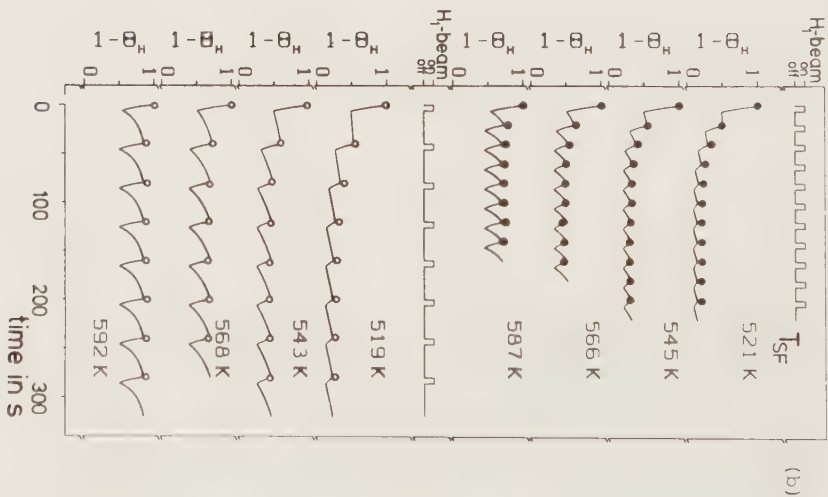
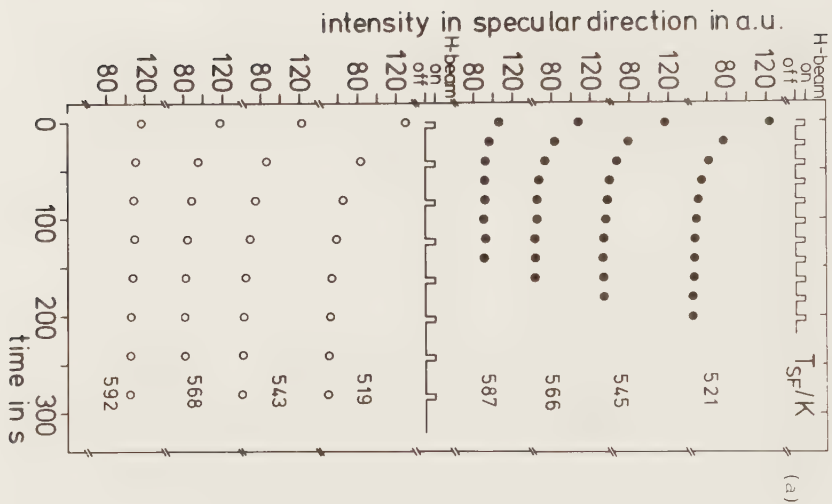
dargestellt. Das Diagramm gilt für das "Riesenmolekül" bestehend aus Oberfläche und 2 H-Atomen. Man ersieht, daß die Desorption über den Physisorptionszustand des H_2 -Moleküls gegenüber der atomaren Desorption energetisch deutlich bevorzugt ist, was sich ja auch im Experiment bestätigt hat. Allerdings ist nochmals zu betonen, daß in den hier beschriebenen Experimenten nur die Desorption des chemisorbierten Wasserstoffs, der auch im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche steht, erfaßt wurde.

4.3.2.3. Bestimmung des Sticking-Koeffizienten aus dem Adsorptionsverhalten

Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von atomarem Wasserstoff an Metalloberflächen sind, soweit aus der Literatur bekannt, bisher nur sehr wenig durchgeführt worden. Mit dem Wasserstoffatomstrahl jedoch sind solche Experimente leicht und in definierter Weise durchführbar.

In der vorliegenden Arbeit wurde dazu, ausgehend von der wasserstofffreien Ni(110)C-Oberfläche bei 630 K, die Nickel-Probe ohne Wasserstoffbeschuß auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Bei konstanter Oberflächentemperatur wurde dann der zyklische Meßbetrieb gestartet, d.h., daß die Oberfläche ein definiertes Zeitintervall mit H-Atomen bestrahlt wurde, woran sich eine Pause von ebenfalls definierter, aber einstellbarer Länge anschloß. Die jeweils vorliegende Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff erhält man aus dem Meßsignal zu Beginn des Zeitintervalls, in dem der H-Atomstrahl auf die Oberfläche trifft. In dem anschließenden Zeitintervall, in dem der Atomstrahl unterbrochen ist (und in dem der ZnO-Detektor für den H-Atomstrahl regeneriert wird), kann dann praktisch nur Desorption von der Ni-Oberfläche stattfinden.

Diese Messungen sind im Prinzip vom Typ der "Modulated Molecular Beam Spectroscopy" (MMBS). Die Unterschiede liegen darin, daß bei den hier beschriebenen Experimenten relativ große Periodenlängen (einige Sekunden) verwendet werden und



daß nicht nur in der Gasphase nach den von der Oberfläche desorbierten Teilchen gesucht wird, sondern daß auch eine Information über den Oberflächenzustand selbst gewonnen werden kann, allerdings nur jeweils eine pro Untersuchungszyklus.

Nachdem die Parameter, die die Desorptionskinetik beschreiben, bereits vollständig bestimmt wurden (vgl. Kap. 4.3.2.2) und die Intensität des H-Atomstrahls bekannt ist, kann man nun versuchen, aus den beschriebenen Messungen den Sticking Koeffizienten zu bestimmen. Dazu wurden entsprechend Gl. (4.6) bzw. Gl. (4.12) die Veränderungen der Oberflächenbedeckung während des Wasserstoffbeschusses und auch während des Desorptionsintervalls berechnet und an die gemessenen Bedeckungen angepaßt. Dazu wurde für den Sticking-Koeffizienten zunächst folgende Beschreibung gewählt:

$$(4.15) \quad s = s_0 \cdot (1 - \theta)$$

Dabei ist $s_0 = \alpha(0)$ der Sticking-Koeffizient bei $\theta = 0$ (vgl. Gl. (4.3)), soll jedoch zunächst auch für höhere Bedeckungen gelten.

Allerdings ist auch hier wieder zu betonen, daß wegen der relativ großen Periodendauer (von der Größenordnung 10 s) der zyklischen Messung mit dem Sticking-Koeffizienten nur der Vorgang beschrieben wird, der zum chemisorbierten Wasserstoff im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche führt. Das heißt, daß die H-Atome im Chemisorptionspotential (Tiefe von der Größenordnung 1 eV) bei den gegebenen Temperaturen im wesentlichen im niedrigsten Niveau vorliegen werden.

Fig. 23 : Messungen zur Adsorption und Desorption von Wasserstoff auf Nickel. Aus den direkten Meßsignalen in (a), die die Abnahme der rückgestreuten H-Intensität mit zunehmender H-Bedeckung - ausgehend von der H-freien Ni(110)C-Oberfläche - zeigen, lassen sich nach Gl. (4.9) H-bedeckungsproportionale Signale θ_H bilden. Diese sind in (b) in der Form $1 - \theta_H$ aufgetragen. Die durchgezogenen Kurven sind mit den anderweitig bestimmten Parametern der Desorptionskinetik und mit einem Sticking-Koeffizienten $s_0 = 0,04$ berechnet. Dabei wurde die Intensität des auftreffenden H-Atomstrahls zu $I_0 = 4 \cdot 10^{15}$ Atome/cm²s eingesetzt. Die "Modulation" des Atomstrahls ist im Bild ebenfalls angedeutet.

In Fig. 23 a sind die entsprechenden Meßreihen bei unterschiedlicher Oberflächentemperatur und auch mit verschiedenen langen Desorptionsintervallen aufgetragen. Die daraus nach Gl. (4.9), wobei dort der Proportionalitätsfaktor zu 1 angenommen wurde, berechneten relativen Bedeckungen mit Wasserstoff sind in Fig. 23 b zusammen mit nach Gl. (4.6) bzw. (4.12) gerechneten Kurven gezeigt. Die insgesamt beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Rechnung erhält man für einen Sticking-Koeffizienten

$$s_0 = 0,04$$

Allerdings ist zu sehen, daß gerade bei den hohen als auch bei den niedrigen Gleichgewichtsbedeckungen die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung nicht so gut ist. Das kann daran liegen, daß die Annahme des bedeckungs- und Temperatur-unabhängigen Stickingkoeffizienten s_0 nicht ganz richtig ist und/oder die funktionale Abhängigkeit von der Bedeckung in Gl. (4.15) anders ist. Aus den vorliegenden Meßdaten läßt sich dies nicht entscheiden. So hat die Bestimmung des Sticking-Koeffizienten mehr den Charakter einer Festlegung der Größenordnung.

Jedoch ist festzuhalten, daß allenfalls 1% bis höchstens 10% der auf die Ni(110)C-Oberfläche treffenden Wasserstoffatome in die tiefliegenden Zustände im Chemisorptionspotential übergehen.

4.3.2.4. Der Einfluß des Precursor-Zustands auf das Adsorptions-Desorptions-Verhalten des Wasserstoffs

Nach den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen ist jetzt Bilanz zu ziehen, in welche "Kanäle" die auf die Ni(110)-Oberfläche treffenden Wasserstoffatome gehen:

- 1) Aus den Winkelverteilungen der rückgestreuten H-Atome (vgl. Kap. 3.1 bzw. 3.3) ergab sich, daß von der reinen Ni(110)-Oberfläche maximal 2% und von der Ni(110)C-Oberfläche maximal 30% der auftreffenden H-Atome auch atomar zurückgestreut werden. Aus der Zahl der rückgestreuten H-Atome würde man also auf einen Sticking-Koeffizienten von der Größenordnung 1 schließen.
- 2) Aus der Bestimmung der Oberflächenbedeckung mit dem "modulierten" H-Atomstrahl, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, schließt man auf einen Sticking-Koeffizienten in der Größenordnung von 0,01 bis höchstens 0,1. Wie bereits diskutiert, beschreibt dieser Sticking-Koeffizient allerdings nur den Teil der H-Atome, die in einen chemisorbierten Zustand auf der Oberfläche gehen und dort "thermalisiert" werden, d.h., daß sie im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche vorliegen.
- 3) Die restlichen H-Atome, und das sind immerhin mindestens 60% der auftreffenden H-Atome, rekombinieren und verlassen die Oberfläche schnell wieder als H_2 -Moleküle, ohne über einen (tiefliegenden) Chemisorptionszustand gegangen zu sein. Dieser Vorgang ist im Experiment als weitgehend unabhängig von der Oberflächentemperatur und von der jeweiligen Vorbelegung mit Wasserstoff beobachtet worden. Zur Erklärung dieser dominierenden Oberflächenreaktion kommt also nur ein Precursor-Mechanismus in Frage. Dieser soll nun noch genauer diskutiert werden.

Diese Diskussion führt sofort auf die Frage, wie man sich den Vorgang der Adsorption eines auf die Oberfläche treffenden Gasteilchens vorzustellen hat. Dazu betrachte man das Energiediagramm in Fig. 24 a: Das ankommende Teilchen wird aufgrund der Polarisationswechselwirkung immer ein attraktives Potential

erfahren und anschließend am repulsiven Teil des Potentials zurückgestreut werden. Dasselbe gilt zunächst für den Fall, daß zusätzlich ein erheblich tieferes Chemisorptionspotential vorliegt. Hier kann die eindimensionale Darstellung wie in Fig. 24 a jedoch leicht mißverständlich werden, da das Chemisorptionspotential im Gegensatz zum Physisorptionspotential stark lokalisiert sein wird. Allerdings kann man erwarten, daß auf der Oberfläche benachbarte Chemisorptionspotentiale "überlappen", wie es zum Beispiel in Fig. 24 b angedeutet ist. Die zweidimensionale Darstellung (die eine Ortskoordinate senkrecht, die andere parallel zur Oberfläche) der Potentialverhältnisse ist dann in Fig. 24 c schematisch gezeigt, wobei sie sowohl den langreichweitigen, aber parallel zur Oberfläche unstrukturierten, Potentialteil als auch die stark lokalisierten Chemisorptionsplätze deutlich machen soll. In diesem Potential kann es nun einerseits Zustände geben, in denen die eingefangenen Teilchen senkrecht zur Oberfläche nur schwach gebunden, aber parallel zur Oberfläche mobil sind, eben die sogenannten "Precursor-Zustände". Andererseits wird es die lokalisierten, tiefliegenden Zustände im Chemisorptionspotential geben.

Nun zurück zu dem Teilchen, daß sich aus der Gasphase der Oberfläche nähert, erst Anziehung durch den attraktiven Potentialteil erfährt, dann am repulsiven Teil des Potentials abgebremst und schließlich zurückgestreut wird, d.h., daß es sich wieder von der Oberfläche entfernt. Während der Zeit, die es dabei im "Einflußbereich" der Oberfläche verbringt, kann es Energie mit Phononen oder niedrig liegenden elektronischen Anregungen des Festkörpers (z.B. Elektron-Loch-Anregung bei Metallen) austauschen und es kann so im attraktiven Potentialteil "eingefangen" werden. Nach Abschätzungen von Sedlmeir und Brenig¹⁰⁶ kann man die Größenordnung eines solchen Energieaustausches zu 10 meV pro Wechselwirkungsprozeß annehmen. Das bedeutet, daß das Gasteilchen zuerst in einen sehr hochliegenden Zustand im attraktiven Potentialteil eingefangen werden wird, wenn man dies mit der Tiefe des Chemisorptionspotentials von einigen eV vergleicht. Andererseits heißt dies auch, daß bis zum Erreichen der tiefliegenden Chemisorptionsniveaus viele solche Energieaustausch-

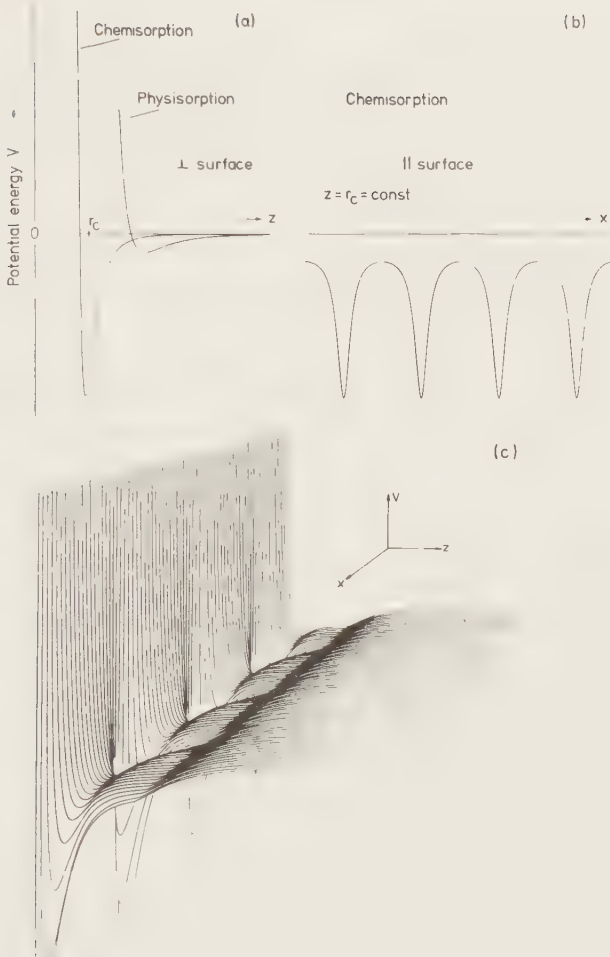


Fig. 24 : Schematisches Potentialdiagramm für ein H-Atom vor einer Nickeloberfläche. In (a) ist die z -Abhängigkeit (senkrecht zur Oberfläche) des Physisorptionspotentials (Tiefe 15 meV, vgl. Kap. 3) und des Chemisorptionspotentials (mit einem Grundzustand der Energie $W_C \approx 3$ eV) dargestellt. In (b) ist die x -Abhängigkeit (parallel zur Oberfläche) des Chemisorptionspotentials dargestellt, um den sehr lokalen Charakter der Chemisorptionszustände deutlich zu machen. In (c) sind Physisorptions- und Chemisorptionspotential in einer zweidimensionalen Darstellung überlagert.

Prozesse nötig sind und daher eine gewisse Zeit vergehen wird, bis sich das thermische Gleichgewicht auf der Oberfläche eingestellt hat. Harris et al.^{15,16} nennen daher Teilchen in solchen hochliegenden Zuständen auch "hot precursors". Diese können z.B. Aktivierungsbarrieren für Reaktionen mit chemisorbierten Teilchen überwinden, ohne dazu der Oberfläche (als "Wärmebad" betrachtet) thermische Energie zu entziehen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man sich den Vorgang der Adsorption nicht vorstellen darf wie das Fallen eines Tischtennisballs in eine Wasserpfütze. Vielmehr kann ein Gasteilchen, das mit seiner thermischen Energie in der Größenordnung von 50 meV auf die Oberfläche trifft, Energie nur in relativ kleinen "Portionen" abgeben und es ist daher die Vorstellung angebracht, daß es während der Zeit, bis es thermalisiert ist, in einem Potential wie in Fig. 24c senkrecht zur Oberfläche oszillieren und sich parallel zur Oberfläche mit hoher kinetischer Energie bewegen kann. Durch weitere Prozesse, bei denen das Teilchen Energie mit der Oberfläche austauscht, kann es dann z.B. nach Energieaufnahme wieder in die Gasphase zurückgestreut werden oder nach Energieabgabe in die "Falle" eines (lokalisierten) Chemisorptionspotentials geraten. Weitere Möglichkeiten für das "Precursor-Teilchen" wären noch Reaktionen mit anderen Teilchen, die sowohl selbst im "Precursor-Zustand" als auch in tiefliegenden, lokalisierten Chemisorptionszuständen auf der Oberfläche vorliegen könnten.

Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Adsorptionsverhalten des Wasserstoffs auf der Nickeloberfläche läßt sich im "Precursor-Modell" widerspruchsfrei verstehen: Die auf die Oberfläche treffenden H-Atome werden größtenteils in einen "Precursor-Zustand" eingefangen, dessen Tiefe im langreichweitigen Teil nach den Ergebnissen aus Kap. 3.3 mit etwa 10 meV bis 20 meV angegeben werden kann. In diesem Zustand rekombinieren die H-Atome größtenteils, wobei allerdings der Vergleich mit dem Potentialdiagramm in Fig. 22 sofort die Vorhersage zuläßt, daß die dabei entstehenden H_2 -Moleküle eine Energieverteilung haben werden, die deutlich von der abweichen muß, die H_2 -Moleküle haben, die im thermischen Gleichgewicht auf der Oberfläche gebildet werden.

Da die Rekombination der H-Atome im Precursor-Zustand sowohl auf der reinen als auch auf der mit Wasserstoff voll belegten Oberfläche unverändert stattfand, kann man schließen, daß die hochliegenden Precursor-Zustände auch durch die Besetzung der Chemisorptionsplätze nicht wesentlich beeinflußt werden.

4.3.2.5. Einfluß der Magnetisierung der Nickelprobe

Die in den vorhergegangenen Kapiteln beschriebenen Messungen zur Adsorptions-Desorptions-Kinetik von Wasserstoff wurden auch mit der magnetisierten Nickelprobe durchgeführt. Das B-Feld betrug dabei wie in den Messungen in Kap. 3.4 etwa 1 Tesla und hatte die Richtung der [001]-Achse.

Vor allem bei den Messungen zur Desorption ergaben sich deutliche Unterschiede zwischen der magnetisierten und der unmagnetisierten Nickelprobe, die in Fig. 25 dargestellt sind. Es ist sofort zu erkennen, daß das Meßsignal bei magnetisierter Probe in Abhängigkeit von der Desorptionszeit beträchtlich langsamer ansteigt als bei der unmagnetisierten Probe. Das bedeutet nach den Ausführungen in Kap. 4.3.2.1 eine beträchtlich langsamere Abnahme der Oberflächenbedeckung mit Wasserstoff und führt damit zu einer signifikanten Änderung der daraus bestimmten Parameter, die die Desorptionskinetik beschreiben. Dies ist aus Fig. 26 zu ersehen.

Allerdings bereitet die Interpretation der Ergebnisse Schwierigkeiten: Da aus der Steigung der Geraden in Fig. 26 die Aktivierungsenergie E_A für die Desorption und aus dem Achsenabschnitt auf der Ordinate der Frequenzfaktor β bestimmt wird, können bereits kleine Änderungen in der Steigung der eingezeichneten Geraden große Veränderungen der zu bestimmenden Parameter E_A und β auslösen. So bedingt eine Änderung von E_A beispielsweise um 0,1 eV in Fig. 26 bereits eine Änderung von β um den Faktor 5. Dies liegt daran, daß die Meßpunkte auf der $1/T_{SF}$ -Achse nur in einem relativ kleinen Intervall und weit weg vom Ursprung liegen. So läßt sich vom Experiment her nicht zwischen folgenden 3 Möglichkeiten unterscheiden,

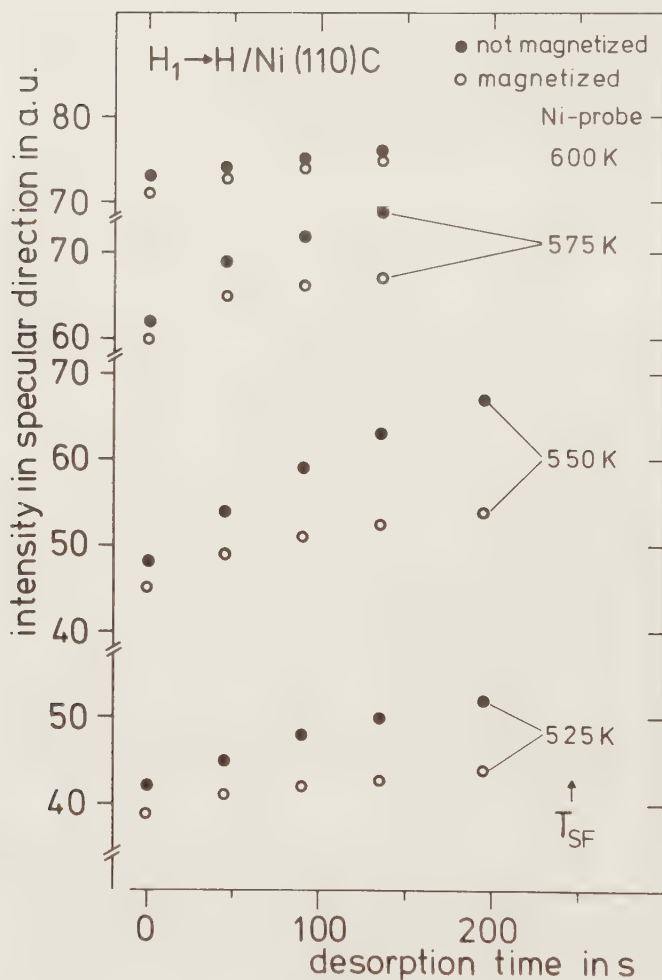


Fig. 25 : Desorptionsmessungen von Wasserstoff entsprechend denen in Fig. 19, jedoch mit dem unterschiedlichen Verhalten der magnetisierten und der unmagnetisierten Ni-Probe. Deutlich zu sehen ist, daß die zu Beginn der Messungen erzeugte H-Bedeckung im Fall der magnetisierten Probe drastisch langsamer abnimmt, da die ansteigende gespiegelte Intensität ihre Ursache in der abnehmenden H-Bedeckung hat.

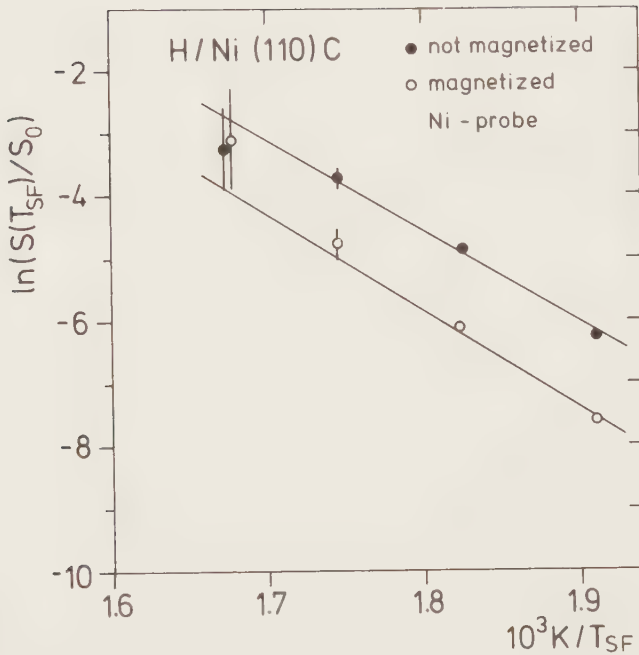


Fig. 26 : Auftragung der aus Fig. 25 ermittelten Steigungen $S(T_{SF})$ der Geraden in der Darstellung " $1/\theta_H = f(t)$ " (vgl. dazu auch Fig. 20b und Fig. 21). Zwischen magnetisierter und unmagnetisierter Probe ergeben sich Unterschiede, die weit außerhalb des experimentellen Fehlers liegen (bei nicht eingezeichnetem Fehlerbalken ist der experimentelle Fehler in der Größenordnung der Punkte). Nähere Diskussion siehe Text.

die das unterschiedliche Verhalten zwischen magnetisierter und unmagnetisierter Probe in Fig. 26 beschreiben:

- (i) Unter der Annahme eines konstanten Frequenzfaktors β wäre die Aktivierungsenergie E_A für die Desorption um $\Delta E \approx 0,1 \text{ eV}$ größer für die magnetisierte Probe. Um ein Gefühl für die Größenordnung dieses Effekts zu geben, sei dies hier mit der Energie $\Delta E' \approx 0,1 \text{ meV}$ verglichen, die nötig ist um ein

Bohrsches Magneton in einem B-Feld der Stärke 1 T um 180° zu drehen.

- (ii) Unter der Annahme einer konstanten Aktivierungsenergie E_A wäre der Frequenzfaktor β im Fall der magnetisierten Probe etwa um den Faktor 4 kleiner.
- (iii) Unter der Annahme, daß sich sowohl Frequenzfaktor als auch Aktivierungsenergie bei der Magnetisierung der Probe ändern, sind keine quantitativ zuverlässigen Angaben über die Veränderungen mehr möglich. Das liegt an den oben beschriebenen Schwierigkeiten und führt nur zur Feststellung, daß sich beide Parameter ändern müssen.

Die Veränderung der Parameter ist - unabhängig davon, welche der drei Möglichkeiten in Betracht gezogen wird - zumindest ein Indiz dafür, daß sich das Potential, in dem der chemisorbierte Wasserstoff auf der Oberfläche vorliegt, durch die Magnetisierung der Ni-Probe deutlich verändert, wobei auch die Möglichkeit berücksichtigt werden muß, daß dies durch eine veränderte Wechselwirkung der chemisorbierten Teilchen untereinander verursacht wird.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das Experiment gravierende Unterschiede im Desorptionsverhalten zwischen magnetisierter und unmagnetisierter Nickelprobe zeigt (Fig. 25), die weit außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegen. Zur Ordnung der Desorptionskinetik ist noch festzustellen, daß sich die Meßdaten auch im Falle der magnetisierten Probe am besten durch eine Kinetik 2. Ordnung, also Desorption nach Rekombination, beschreiben lassen. Allerdings gelingt dies nicht ganz so gut wie im Falle der unmagnetisierten Probe. Es kann also nicht ganz ausgeschlossen werden, daß im Falle der magnetisierten Probe auch ein Prozess 1. Ordnung zur Desorption beiträgt, dann allerdings in deutlich geringerem Ausmaß. Möglicherweise ist dieser Beitrag auch im Falle der unmagnetisierten Probe vorhanden und wird bei der magnetisierten wegen der offenbar langsamer ablaufenden Rekombination nur spürbarer.

Auch bei der Untersuchung der Adsorption mit magnetisierter Probe und polarisiertem H-Atomstrahl waren, wenn auch nicht so krasse, Unterschiede zur unmagnetisierten Probe feststellbar. Da jedoch die daraus mögliche Bestimmung des Sticking-Koeffizienten nur zur Bestimmung seiner Größenordnung dienen kann (vgl. Kap. 4.3.2.3), wurde auf genauere Untersuchungen verzichtet. Es läßt sich jedoch feststellen, daß eine Abschätzung des Sticking-Koeffizienten für die magnetisierte Nickelprobe die Tendenz zu einem kleineren Wert als für die unmagnetisierte Probe ergab.

Interessant ist auch der Zusammenhang der gefundenen Unterschiede zwischen magnetisierter und unmagnetisierter Probe mit dem Grad der Kohlenstoffbedeckung auf der Ni(110)-Oberfläche. Dies ist in Fig. 27 deutlich gemacht: Dazu wurde zur Charakterisierung des unterschiedlichen Desorptionsverhaltens angenommen, daß sich nur die Aktivierungsenergie E_A verändert und der Frequenzfaktor unverändert bleibt. Das entsprechende ΔE_A wurde dann in Abhängigkeit von der Kohlenstoffbedeckung, die aus Fig. 8 entnommen wurde, aufgetragen. Trotz der wenigen Meßpunkte in dieser Darstellung ist zu erkennen, daß ein unterschiedliches Verhalten zwischen magnetisierter und unmagnetisierter Probe nur bei kleinen Oberflächenbedeckungen mit Kohlenstoff vorhanden ist. Bei Sättigungsbedeckung der Ni(110)-Oberfläche mit Kohlenstoff ist innerhalb der Fehlergrenzen kein unterschiedliches Verhalten zwischen magnetisierter und unmagnetisierter Probe mehr nachweisbar.

Offenbar heben die auf der Nickeloberfläche chemisorbierten Kohlenstoffatome mit zunehmender Bedeckung den Einfluß der Magnetisierung der Nickelprobe an der Oberfläche immer mehr auf, was sich hier dann im Adsorptions-Desorptions-Verhalten des Wasserstoffs ausdrückt. Einfluß von Oberflächenkontaminationen stellten auch Celotta et al.⁷² bei der Beugung von polarisierten Elektronen an Ni(110) fest: Sie beobachteten dabei direkt eine Verminderung der Oberflächenmagnetisierung. Dieses Ergebnis stützt die hier verwendete Annahme, daß für die beobachteten Unterschiede im Adsorptions-Desorptions-Verhalten des Wasserstoffs auf der Ni(110)-Oberfläche die Oberflächenmagnetisierung die entscheidende Rolle spielt.

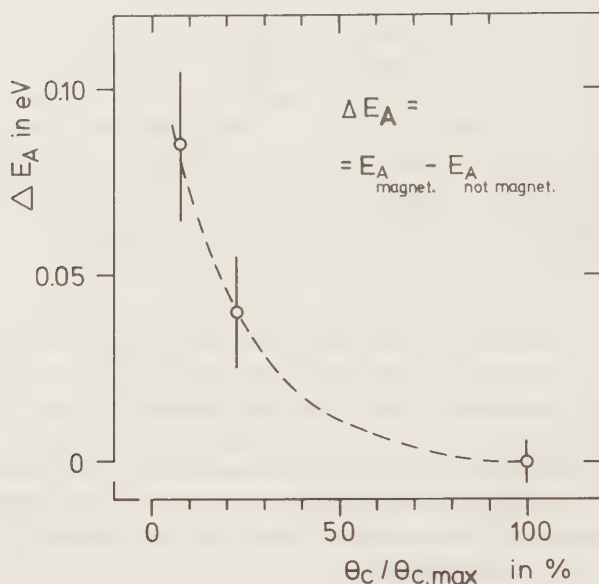


Fig. 27 : Wasserstoffdesorption von der Ni(110)C-Oberfläche
 Bei Annahme eines konstanten Frequenzfaktors β ergeben sich nur Unterschiede in der Aktivierungsenergie E_A für die Desorption des Wasserstoffs aus dem Vergleich zwischen magnetisierter und unmagnetisierter Ni-Probe. Diese Differenz in den Aktivierungsenergien für die Desorption des Wasserstoffs wurde jeweils bei verschiedenen starken Kohlenstoffbedeckungen auf der Ni(110)-Oberfläche bestimmt. Bei einer Sättigungsbedeckung mit Kohlenstoff ist dann kein meßbarer Unterschied mehr vorhanden.

Nun zurück zum Adsorptions-Desorptions-Verhalten des Wasserstoffs: Erweist sich schon die Beschreibung des unterschiedlichen Verhaltens von magnetisierter und unmagnetisierter Probe mit den makroskopischen Parametern der Desorptions-Kinetik als schwierig, so gestaltet sich der Einblick in das mikroskopische Geschehen als noch schwieriger. Daher soll im folgenden ein kurzer Überblick einerseits über bisherige Wasserstoffadsorptionsuntersuchungen an Nickel unter Berücksichtigung magnetischer Effekte und andererseits über theoretische Vorstellungen zur Wasserstoffadsorption gegeben werden.

Zunächst haben Magnetisierungsmessungen an Nickelproben ergeben, daß die Magnetisierung bei Wasserstoffadsorption auf der Oberfläche abnimmt und daß diese Abnahme proportional zur Menge des adsorbierten Wasserstoffs ist. Einen umfangreichen Überblick über derartige Messungen gibt das Buch von Selwood¹⁰⁷. Aus den Ergebnissen dieser Messungen kann man schließen, daß die 3d-Elektronen des Nickels an der bei der Chemisorption entstehenden Bindung in deutlichem Umfang teilnehmen, da sie ja allgemein für die magnetischen Eigenschaften des Nickels verantwortlich gemacht werden. Diese Folgerung wird unterstützt durch die Messungen von Eichner et al.¹⁰⁸ und von Landolt et al.¹⁰⁹. In beiden Fällen schlossen die Autoren auf eine Entmagnetisierung der Ni(110)-Oberfläche bei Wasserstoffadsorption, wobei sie als Untersuchungsmethode im ersten Fall den Elektroneneinfang durch Deuteronen (vgl. auch Ref.^{70,71}) und im zweiten Fall die Spinpolarisation von Elektronen bei Feldemission verwendeten. Zu ähnlichen Ergebnissen führen auch die Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenspinresonanz. Eine Reihe solcher Messungen wird von Wedler¹⁴ aufgeführt. Dagegen lassen UPS-Messungen von Demuth¹¹⁰ die Möglichkeit zu, daß die 4s-Elektronen des Nickels die Bindung mit dem Wasserstoff verursachen und die 3d-Zustände durch diese Wechselwirkung nur indirekt, aber merklich verändert werden. Jedoch läßt sich zusammenfassend feststellen, daß die überwiegende Anzahl der Experimente eine Beteiligung der Nickel-3d-Elektronen an der Bindung des chemisorbierten Wasserstoffs favorisiert.

In der theoretischen Beschreibung der Bindung des Wasserstoffs an die Nickeloberfläche kommen Melius et al.¹¹¹ und auch Upton und Goddard¹¹² zu dem Ergebnis, daß die wesentliche Rolle der Ni-H-Bindung von den 4s-Elektronen übernommen wird und die 3d-Elektronen allenfalls eine untergeordnete Rolle spielen. Allerdings wurden diese Rechnungen an relativ kleinen Nickel-Clustern mit 2 bzw. 20 Nickelatomen durchgeführt. Dagegen ergeben die Rechnungen von Fassaert und Van der Avoird¹⁰⁴ an Nickel-Oberflächen, die mit mehr als 200 Atomen nachgebildet wurden, daß die 3d-Elektronen bei der Bindung des Wasserstoffs den wesentlichen Anteil haben.

Bei der Deutung des unterschiedlichen Verhaltens von magnetisierter und unmagnetisierter Ni-Probe bei der Wasserstoffadsorption und -desorption, wie es in der vorliegenden Arbeit experimentell gefunden wurde, kann man nun von folgendem ausgehen: An der Bindung des Wasserstoffs an Nickel sind überwiegend die 3d-Elektronen des Nickels beteiligt. Von diesen kann man nach den Ergebnissen von Sizmann et al.^{70,71,108} annehmen, daß sie an der Ni(110)-Oberfläche fast zu 100% spinpolarisiert sind. Dies könnte nun dazu führen, daß die Wasserstoffatome bei magnetisierter Nickelprobe in ihrem Chemisorptionspotential ebenfalls zu einem gewissen Grad polarisiert vorliegen. Dies könnte sich dann, ähnlich wie bei der Bildung eines H₂-Moleküls, bei der Rekombination von zwei auf der Oberfläche benachbarten H-Atomen bemerkbar machen und z.B. in einer Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Desorption zum Ausdruck kommen, eine Deutung, die durchaus mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung ist. Diese Erklärung ist ähnlich der, die Silvera et al.¹¹³ zur Deutung ihrer Experimente abgegeben haben. Diese Autoren stellten fest, daß die Rekombination von spinpolarisierten Wasserstoffatomen, die auf Flüssig-Helium-Filmen adsorbiert sind, durch ein starkes B-Feld um mehrere Größenordnungen unterdrückt werden kann. Dabei gehen sie davon aus, daß eine Rekombination von H-Atomen nur über den Singulettzustand möglich ist, und daß ein Übergang der spinpolarisierten H-Atome in ein anderes Hyperfeinstrukturniveau (mit "Spinflip") wegen der niedrigen Temperatur (≈ 1 K) unwahrscheinlich ist.

Eine weitere, jedoch prinzipiell ähnliche, Erklärungsmöglichkeit geht ebenfalls davon aus, daß die Rekombination benachbarter, chemisorbierter H-Atome erschwert ist. Wenn man nun weiter annimmt, daß die Rekombination dann nur noch an den Domänengrenzen möglich ist, müßten die H-Atome dann also bis zu den Domänengrenzen gelangen um rekombinieren zu können. Das wäre prinzipiell möglich, da nach den Messungen von Stockmeyer et al.¹¹⁴ an Nickelkatalysatoren die mittlere Aufenthaltsdauer an einem Chemisorptionsplatz in der Größenordnung von 10^{-8} s und die mittlere "Sprungweite" bei etwa 3 Å liegt bei einer Temperatur von 420 K. Da bei magnetisierter

Probe die Domänen einheitlicher Magnetisierungsrichtung auf der Oberfläche sicher deutlich größer als bei unmagnetisierter Probe sind, würde man dies bei gleicher Oberflächentemperatur bei der Interpretation der Meßdaten z.B. auch einer erhöhten Aktivierungsenergie für die Desorption zuschreiben können.

Um den experimentell gefundenen Unterschied zwischen magnetisierter und unmagnetisierter Nickelprobe genauer interpretieren zu können, wäre eine theoretische Beschreibung wünschenswert, die Magnetisierungseffekte einschließt. Außer den Arbeiten von Schrieffer et al.^{86,87}, die die Wichtigkeit magnetischer Effekte betonen, existieren heute in der Literatur keine Arbeiten in dieser Richtung. Die genannten Arbeiten führen aber nicht zu quantitativen Aussagen. Das vorliegende Experiment gibt jedoch eindeutig einen Nachweis über die Existenz solcher Effekte und Angaben über deren Größe.

4.3.2.6. Untersuchung der Reaktionsmechanismen der Desorption mit einer Isotopenmischmethode

Der Mechanismus einer Oberflächenreaktion bestimmt vor allem die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion abläuft. Betrachtet man z.B. den Grenzfall des LH-Mechanismus, so stellt man sofort fest, daß dies ein relativ langsamer Prozeß sein wird, da bei ihm die Reaktionspartner im chemisorbierten Zustand und "thermalisiert" auf der Oberfläche vorliegen. Die zur Reaktion notwendige Aktivierungsenergie muß also der Oberfläche (als "Wärmebad" betrachtet) entzogen werden. Abgesehen von der jeweiligen Oberflächenbedeckung läßt sich die Geschwindigkeit des LH-Mechanismus nur über die Temperatur steuern. Betrachtet man dagegen den anderen Grenzfall des ER-Mechanismus, bei dem eine direkte Reaktion zwischen den auftreffenden Gasteilchen und einem an der Oberfläche chemisorbierten Teilchen stattfindet, so wird dies eine relativ schnelle Reaktion sein, bei der die Oberflächentemperatur nur eine untergeordnete Rolle spielt.

So haben die Mechanismen, nach denen Oberflächenreaktionen zwischen bestimmten Partnern ablaufen, wegen ihrer unterschied-

lichen Geschwindigkeitskonstanten nicht nur eine enorme praktische Bedeutung, so z.B. in der heterogenen Katalyse, sondern sie sind z.B. auch von besonderem Interesse bei der Bildung von molekularem Wasserstoff im interstellaren Raum. Es ist dort eine ungeklärte Frage⁹⁴, nach welchem Reaktionsmechanismus die H_2 -Moleküle auf dem interstellaren Staub bei den dort herrschenden Temperaturen und Dichten an atomarem Wasserstoff gebildet werden. Da der LH-Mechanismus unter den gegebenen Bedingungen um Größenordnungen zu "langsam" ist, könnten zur Klärung dieser Frage möglicherweise die hier im folgenden diskutierten "Precursor-Mechanismen" beitragen.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Bestimmung, nach welchen Reaktionsmechanismen die auf der Nickeloberfläche chemisorbierten Wasserstoffatome als H_2 -Moleküle desorbieren, die Bildung von H-D-Molekülen auf der Oberfläche untersucht. Dazu wurden verschiedene Oberflächenbedeckungen mit Wasserstoff eingestellt. Ausgehend von einer Sättigungsbedeckung mit H-Atomen bei einer bestimmten, fest gewählten Oberflächentemperatur kann man dies auf zwei Wegen erreichen: Entweder verwendet man nach Unterbrechung des H-Atomstrahls verschieden lange Desorptionszeiten oder man arbeitet bei gleicher Desorptionszeit mit magnetisierter bzw. unmagnetisierter Probe. In dieser Arbeit wurde letztere Möglichkeit gewählt und so bei $T_{SF} = 510\text{ K}$ eine relative Bedeckung mit H-Atomen von $\Theta_H = 0,6$ bzw. $\Theta_H = 0,3$ eingestellt. Diesen mit H-Atomen vorbedeckten Oberflächen wurden dann über den Atomstrahl Deuterium-Atome angeboten und gleichzeitig mit dem Massenspektrometer nach gebildeten und desorbierten HD-Molekülen gesucht. Durch dieses Vorgehen ist sichergestellt, daß das H-Atom in diesen Molekülen nur aus dem Chemisorptionszustand auf der Oberfläche und nicht aus der Gasphase stammen kann.

Nun ist zu diskutieren, auf welchen Reaktionswegen es zur Bildung von HD-Molekülen kommen kann: Gegeben ist zunächst eine Oberfläche mit einer H-Bedeckung, wobei die H-Atome im chemisorbierten Zustand und im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche vorliegen. Ein auf die Oberfläche auftreffendes

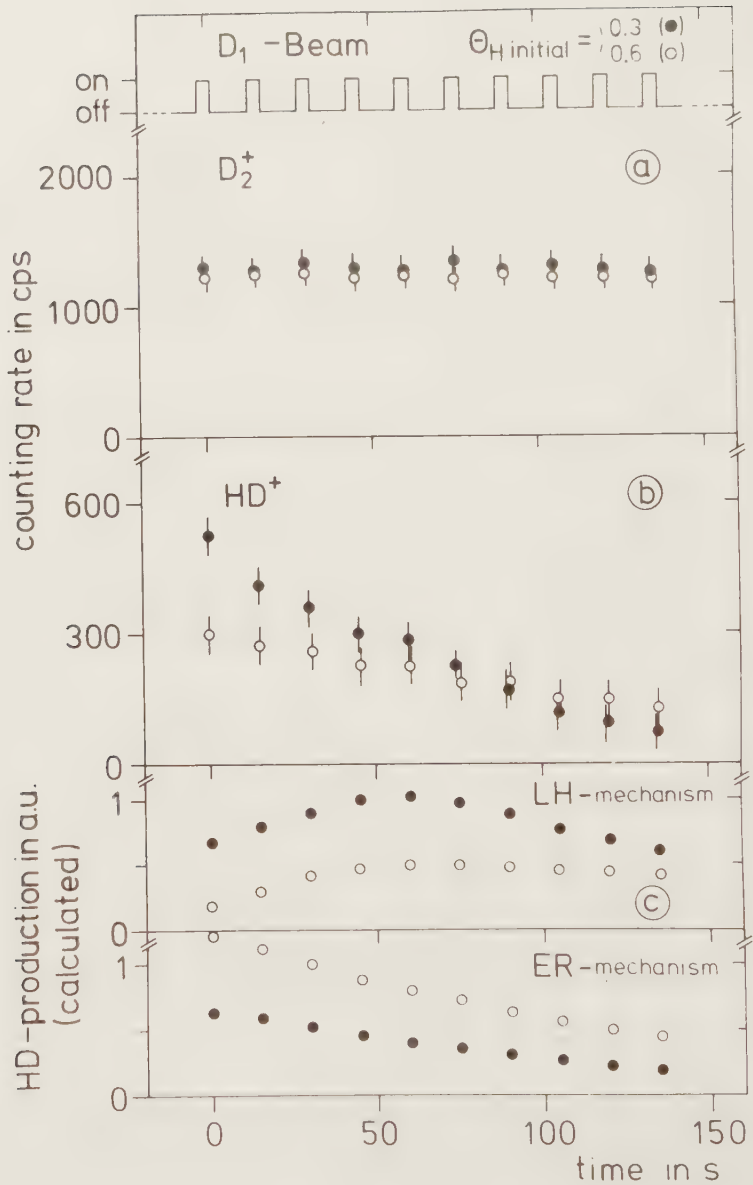
D-Atom könnte nun direkt mit einem chemisorbierten H-Atom wechselwirken und ein HD-Molekül bilden. Diese Reaktion wäre vom Typ "Eley-Rideal" (ER).

Nach den bisherigen Ergebnissen wird das D-Atom jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit in einen Precursor-Zustand vor der Oberfläche eingefangen. Eine Reaktion des D-Atoms im Precursor mit einem chemisorbierten H-Atom zur Bildung eines HD-Moleküls wäre dann nach der Definition von Harris et al.^{15,16} bereits mit "Precursor-Mechanismus" zu bezeichnen. Das D-Atom im Precursor kann jedoch nach den bisherigen Ergebnissen auch mit einem anderen D-Atom im Precursor-Zustand rekombinieren und in einem D₂-Molekül desorbieren.

Mit einer geringen Wahrscheinlichkeit, die durch den Sticking-Koeffizienten s_0 und die Zahl der freien Chemisorptionsplätze (vgl. Gl. (4.15)) bestimmt wird, kann das D-Atom auch selbst in einen tiefliegenden chemisorbierten Zustand und ins thermische Gleichgewicht mit der Oberfläche gelangen. Von dort kann es dann, abhängig von den relativen Oberflächenbedeckungen mit H- und D-Atomen, als HD- oder als D₂-Molekül nach einem Reaktionsmechanismus vom Typ "Langmuir-Hinshelwood" (LH) desorbieren.

Die H-Bedeckung selbst kann noch zusätzlich über einen LH-Mechanismus unter der Desorption von H₂-Molekülen abnehmen. Insgesamt wird die Oberflächenbedeckung unter der Bestrahlung mit D-Atomen, die die freien und freiwerdenden Chemisorptionsplätze besetzen können, jedoch wieder zunehmen bis zu dem "Gleichgewichtswert", der durch die Oberflächentemperatur und durch das D-Angebot durch den auch in diesen Experimenten modulierten Atomstrahl bestimmt wird. Die Zeitabhängigkeit dieser Zunahme wird jedoch stark vom Grad der Gesamtbedeckung abhängen, da der Sticking-Koeffizient s (vgl. Gl. (4.15)) für höhere Bedeckungen gegen 0 geht.

Zusammenfassend kann man sagen, daß man die Bildung von HD-Molekülen einerseits nach einem ER- bzw. Precursor-Mechanismus und andererseits nach dem LH-Mechanismus erwarten kann.



Betrachtet man die Grenzfälle des ER- und des LH-Mechanismus, so wäre die HD-Produktion proportional zu Θ_H (ER) bzw. zu $\Theta_H \cdot \Theta_D$ (LH). Die gebildeten D_2 -Moleküle dagegen können anfangs nur aus dem Precursor-Zustand stammen, da auf der Oberfläche nur H-Atome im chemisorbierten Zustand vorliegen.

Die Ergebnisse des Experiments sind in Fig. 28 dargestellt: Fig. 28 a zeigt dabei, daß die D_2 -Produktionsrate, die während der Zeit bestimmt wurde, in der der D-Atomstrahl die Oberfläche traf, sowohl von der Zeit als auch von der Vorbelegung der Oberfläche mit H-Atomen und mit D-Atomen unabhängig ist. Dies ist ein weiterer und von den bisherigen Messungen unabhängiger Beweis dafür, daß die D_2 -Moleküle, die beim Auftreffen des D-Atomstrahls auf die Oberfläche gebildet werden, nur aus dem Precursor-Zustand stammen können.

In Fig. 28 b ist die zeitliche Abhängigkeit der HD-Produktion dargestellt. Zu erkennen ist, daß die HD-Bildung auf der Oberfläche mit der geringeren H-Vorbelegung deutlich höher ist. Rein qualitativ scheidet hier der ER-Mechanismus als alleiniger Reaktionsmechanismus aus, da bei ihm die HD-Produktionsrate proportional zu Θ_H wäre, was gerade den umgekehrten Verhältnissen entspräche.

Für eine quantitative Beschreibung des Ergebnisses wurden nun alle bisher bestimmten Parameter zur Beschreibung der Adsorptions-Desorptions-Kinetik - auch der mögliche Einfluß der Magnetisierung wurde berücksichtigt - dazu verwendet, um die zeitliche Veränderung der Oberflächenbedeckung mit H- und

Fig. 28 : Messung zur Bestimmung der Reaktionsmechanismen nach der Isotopenmischmethode. Ausgegangen wird von einer Vorbelegung der Oberfläche mit H-Atomen von $\Theta_H = 0,6$ (Symbol o) bzw. von $\Theta_H = 0,3$ (Symbol ●). Danach wird die Oberfläche nur noch dem modulierten D-Atomstrahl ausgesetzt.
 (a) Massenspektrometrisch bestimmte D_2 -Produktion
 (b) Massenspektrometrisch bestimmte HD-Produktion
 (c) Vergleichsrechnungen unter der Annahme eines alleinigen LH- bzw. ER-Mechanismus. Es ist zu sehen, daß der LH-Mechanismus überwiegend zur Bildung der HD-Moleküle beitragen wird.

D-Atomen unter dem "modulierten" D-Angebot durch den Atomstrahl iterativ zu berechnen (ähnlich wie schon in Fig. 23 b dargestellt). Dabei wurde dann auch abgeschätzt, wieviele HD-Moleküle im "D-Bestrahlungsintervall" nach dem LH- bzw. nach dem ER-Mechanismus gebildet würden. Dies ist in Fig. 28 c dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die HD-Produktionsrate nach dem LH-Mechanismus die gemessenen Verhältnisse in Abhängigkeit von der verschiedenen H-Vorbedeckung qualitativ richtig beschreibt, daß er allein aber zu einer quantitativen Beschreibung nicht ausreicht, da die Rechnung nach LH erst einen Anstieg der HD-Bildungsrate liefert, das Experiment jedoch einen zeitlich monotonen Abfall. Für eine genauere Beschreibung müßte noch in gewissem Umfang ein ER- oder allgemeiner ein Precursor-Mechanismus angenommen werden.

Da es experimentell als gesichert gilt (siehe dazu auch Ref.⁷⁵), daß sich sowohl Form als auch Tiefe des Chemisorptionspotentials für H und D nicht meßbar unterscheiden, kann man aus den vorliegenden Messungen folgern, daß die Desorption des auf der Nickeloberfläche adsorbierten Wasserstoffs überwiegend nach dem LH-Mechanismus abläuft und nur zu einem deutlich geringeren, aber experimentell feststellbaren, Anteil nach einem ER- oder Precursor-Mechanismus auch in dem Fall, daß Wasserstoffatome aus der Gasphase auftreffen. Dies steht zwar in Widerspruch zu den Schlußfolgerungen von Gasser et al.¹¹⁵, die den ER-Mechanismus favorisieren, ist jedoch in weitgehender Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Eley und Norton¹¹⁶ und mit den von Schlosser¹¹⁷ angeführten Beispielen. Damit liefern die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse einen Beitrag zur Klärung dieses in der Literatur bisher kontrovers diskutierte Punktes.

4.4. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse am Adsorptionssystem "Wasserstoff/Nickel"

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Wasserstoffadsorption sowohl auf der reinen als auch auf der mit Kohlenstoff bedeckten Ni(110)-Oberfläche lassen folgende Schlüsse zu:

Für ein H-Atom mit thermischer Energie ($E_{\text{kin}} \approx 50 \text{ meV}$), das auf die Ni(110)-Oberfläche trifft, gibt es folgende Möglichkeiten:

- 1) Es kann elastisch zurückgestreut werden. Dieser elastische Streuprozess findet aber auf der reinen Ni(110)-Oberfläche praktisch nicht statt und selbst auf der kohlenstoffbedeckten Oberfläche trifft dies nur auf maximal 1% der auftretenden Atome zu.
- 2) Es kann zu einem Energieaustauschprozeß (Größenordnung von $\Delta E \approx 10 \text{ meV}$) mit der Oberfläche kommen (Phononenanregung oder -vernichtung; Anregung niedrig liegender elektronischer Anregungszustände). Dabei kann das H-Atom jedoch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wieder in die Gasphase zurückgestreut werden und würde in den Winkelverteilungen der rückgestreuten H-Atome als "quasi-elastisch" klassifiziert. (Maximal 5% der auftretenden Atome bei der Ni(110)C-Oberfläche)
- 3) Als Folge solcher Energieaustauschprozesse kann das H-Atom im attraktiven Teil des Wechselwirkungspotentials mit der Oberfläche in einen Precursor-Zustand eingefangen werden, in dem es senkrecht zur Oberfläche schwach gebunden und parallel zur Oberfläche mobil ist. Diesen Vorgang erfährt der weitaus größte Teil der auftretenden H-Atome.

Ein H-Atom in diesem Precursor-Zustand hat nun seinerseits folgende Möglichkeiten:

- (i) Es kann durch die Aufnahme von Energie bei einem Austauschprozeß wieder in die Gasphase zurückgestreut werden. Solche H-Atome gehen mit großer Wahrscheinlichkeit in die sogenannte Cosinus-Verteilung (Maximal 2% der auf die reine Ni(110)-Oberfläche auftretenden H-Atome und maximal 30% im Fall der Ni(110)C-Oberfläche).

- (ii) Das H-Atom kann in die "Falle" eines auf der Oberfläche lokalisierten Chemisorptionspotentials geraten und chemisorbiert werden, d.h., in die tiefliegenden Zustände (Bindungsenergie $W_c \approx 3 \text{ eV}$) des Chemisorptionspotentials und damit ins thermische Gleichgewicht mit der Oberfläche kommen. (Maximal 4% der auftreffenden Atome).

Aus diesem Chemisorptionszustand heraus gelangen die H-Atome praktisch nur über eine LH-Rekombination mit einem anderen chemisorbierten H-Atom mit einer Aktivierungsenergie von etwa $1,25 \text{ eV}$; mit deutlich geringerer Wahrscheinlichkeit können sie auch über einen Precursor- bzw. ER-Mechanismus (mit einem H-Atom im Precursor-Zustand bzw. mit einem direkt aus der Gasphase auftreffenden H-Atom) rekombinieren.

- (iii) Das H-Atom im Precursor-Zustand kann mit einem weiteren H-Atom im Precursor-Zustand rekombinieren. Dies ist der dominierende Vorgang, den bis zu 98% der auftreffenden H-Atome (im Fall der reinen Ni(110)-Oberfläche) erfahren.

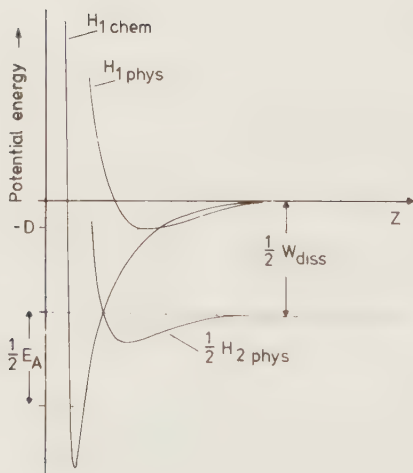
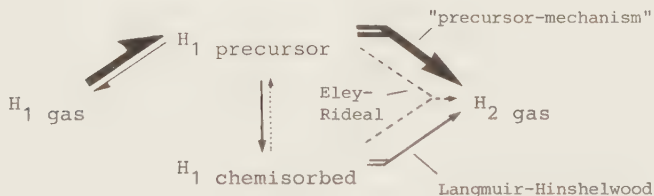


Fig. 29 : Vollständiges schematisches Potentialdiagramm für das Adsorptionssystem "Wasserstoff auf Ni(110)". Die eingezeichneten Potentialtiefen sind nicht maßstabsgerecht.

Ein Blick auf das schematische Potentialdiagramm in Fig. 29 läßt jedoch sofort die Vorhersage zu, daß die im Precursor-Zustand gebildeten H_2 -Moleküle eine deutlich andere Energieverteilung haben werden als z.B. die H_2 -Moleküle, die im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche in einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus gebildet wurden. Zwar ist nach Rechnungen von McCreery und Wolken¹¹⁸ zu erwarten, daß ein Großteil der freiwerdenden Energie in innere Anregungen des H_2 -Moleküls geht. So haben diese Autoren bei der theoretischen Untersuchung der Rekombination von Wasserstoff auf einer Wolframoberfläche gefunden, daß fast 60% der nach der Desorption verfügbaren Energie in die Anregung von Vibrations- und Rotationszuständen des Moleküls gehen. Andererseits ist auch zu erwarten, daß bei der Rekombination viele Phononen auf der Festkörperoberfläche erzeugt werden. Trotzdem ist zu erwarten, daß Messungen der Winkel- und Energieverteilung der aus dem Precursor-Zustand desorbierten H_2 -Moleküle z.B. mit "Time-of-flight"-Methoden zeigen werden, daß diese Moleküle nicht aus einer Reaktion, die im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche abläuft, stammen können.

Insgesamt läßt sich aus den vorliegenden Ergebnissen für die reine und die kohlenstoffbedeckte Ni(110)-Oberfläche folgendes Reaktionsschema für die Wasserstoffadsorption aufstellen:



Dabei soll die Stärke der Pfeile zum Ausdruck bringen, welcher Weg für den Übergang vom gegebenen Zustand in einen anderen Zustand bevorzugt gewählt wird, soweit sich dies aus den hier vorliegenden Experimenten abschätzen läßt.

Weiter wurden deutliche magnetische Einflüsse auf die Chemisorption von Wasserstoff an der Ni(110)-Oberfläche festgestellt. Allerdings fehlen konkrete Möglichkeiten der theoretischen Beschreibung. Zwar geben Schrieffer et al.^{86,87} Hinweise auf die mögliche Bedeutung solcher Einflüsse, jedoch führen die Rechnungen dieser Autoren nicht zu quantitativen Aussagen. Da die vorliegenden Experimente eindeutig die Existenz magnetischer Einflüsse zeigen und Angaben über deren Größenordnung zulassen, wären hier weitergehende theoretische Arbeiten wünschenswert. Dies könnte zu einem besseren Verständnis der Bindung des Wasserstoffs an die Nickeloberfläche und allgemeiner der Rolle der 3d-Elektronen in der heterogenen Katalyse an den Übergangsmetallen führen.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 J.E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 28, 333 (1932)
- 2 J. Bardeen, Phys. Rev. 58, 727 (1940)
- 3 H. Hoinkes, Rev. Mod. Phys. 52, 933 (1980); Habilitations-
schrift, Universität Erlangen-Nürnberg 1980
- 4 R. Smoluchowski, Phys. Rev. 60, 661 (1941)
- 5 D.V. Tendulkar and R.E. Stickney, Surface Sci. 27, 516 (1971)
- 6 A.G. Stoll and R.P. Merrill, Surface Sci. 40, 405 (1973)
- 7 A.G. Stoll, J.-J. Ehrhardt and R.P. Merrill,
J. Chem. Phys. 64, 34 (1976)
- 8 K.H. Rieder and T. Engel, Phys. Rev. Lett. 43, 373 (1979)
- 9 W.H. Weinberg and R.P. Merrill, Phys. Rev. Lett. 25, 1198 (1970)
- 10 J. Lapujoulade and Y. Lejay, Surface Sci. 69, 354 (1977)
- 11 J. Lapujoulade, Y. Lejay and N. Papanicolaou,
Surface Sci. 90, 133 (1979)
- 12 G. Comsa, G. Mechttersheimer, B. Poelsema and S. Tomadda,
Surface Sci. 89, 123 (1979)
- 13 C. Rau and R. Sizmann, Phys. Lett. 43A, 317 (1973)
- 14 G. Wedler, Chemisorption: an experimental approach,
Butterworth, London 1976
- 15 J. Harris and B. Kasemo, Surface Sci. 105, L281 (1981)
- 16 J. Harris, B. Kasemo and E. Törnqvist,
Surface Sci. 105, L288 (1981)
- 17 H. Hoinkes, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1972
- 18 H.-U. Finzel, H. Frank, H. Hoinkes, M. Luschka, H. Nahr,
H. Wilsch and U. Wonka, Surface Sci. 49, 577 (1975)
- 19 H. Kaarmann, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1975
- 20 J. Estel, H. Hoinkes, H. Kaarmann, H. Nahr and H. Wilsch,
Surface Sci. 54, 393 (1976)
- 21 J. Witte, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1968
- 22 H. Frank, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1972
- 23 H. Kaarmann, H. Hoinkes and H. Wilsch,
J. Chem. Phys. 66, 4572 (1977)
- 24 A. Benninghoven, Surface Sci. 28, 54 (1971)
- 25 G. Ertl and J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface
Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1974

- 26 K. Haberrecker, E. Mollwo, H. Schreiber, H. Hoinkes, H. Nahr,
P. Lindner and H. Wilsch, Nucl. Instr. Meth. 57, 22 (1967)
- 27 J. Estel, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1975
- 28 L.H. Germer and A.U. MacRae, J. Chem. Phys. 37, 1382 (1962)
- 29 K. Christmann, G. Ertl and O. Schober,
Surface Sci. 40, 61 (1973)
- 30 E.N. Sickafus, Surface Sci. 19, 181 (1970)
- 31 H.H. Madden and G. Ertl, Surface Sci. 35, 211 (1973)
- 32 P.S. Frederick and S.J. Hruska, Surface Sci. 62, 707 (1977)
- 33 J. Verhoeven and J. Los, Surface Sci. 82, 109 (1979)
- 34 H. Wilsch, L. Greiner, H. Hoinkes, H. Kaarmann and
R. Meckler, Proc. 3rd ECOSS/4th ICSS, Cannes 1980
Suppl. "Le Vide, les Couches Minces" 201, Vol. II, p. 822
- 35 J.E. Demuth and T.N. Rhodin, Surface Sci. 45, 249 (1974)
- 36 R. Rivan, Surface Sci. 27, 267 (1971)
- 37 M. Perdereau and J. Oudar, Surface Sci. 20, 80 (1970)
- 38 G.E. Becker and H.D. Hagstrum, Surface Sci. 30, 505 (1972)
- 39 J.F. van der Veen, R.M. Tromp, R.G. Smeenk and F.W. Saris,
Surface Sci. 82, 468 (1979)
- 40 S. Mróz, Surface Sci. 83, L625 (1979)
- 41 S. Mróz, Surface Sci. 102, L71 (1981)
- 42 R. Meckler, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-
Nürnberg 1980
- 43 R.M. Tromp, Doctoraalscriptie, FOM-Instituut voor Atoom-
en Molecuulfysica Amsterdam 1978
- 44 T.L. Bradley, A.E. Dabiri and R.E. Stickney,
Surface Sci. 29, 590 (1972)
- 45 J.G. McCarty and R.J. Madix, J. Catalysis 38, 402 (1975)
- 46 J.G. McCarty and R.J. Madix, Surface Sci. 54, 121 (1976)
- 47 J.G. McCarty and R.J. Madix, Surface Sci. 54, 210 (1976)
- 48 J.G. McCarty and R.J. Madix, J. Catalysis 48, 422 (1977)
- 49 N.M. Abbas and R.J. Madix, Surface Sci. 62, 739 (1977)
- 50 F.C. Schouten, E.W. Kaleveld and G.A. Bootsma,
Surface Sci. 63, 460 (1977)
- 51 F.C. Schouten, E. Te Brake, O.L.J. Gijzeman and G.A. Bootsma,
Surface Sci. 74, 1 (1978) und dort angegebene Zitate
- 52 G.A. Somorjai and M.A. Van Hove, Structure and Bonding,
Vol. 38: Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces,
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1979

- 53 J.P. Coad and J.C. Rivière, Surface Sci. 25, 609 (1971)
- 54 B. Leidenberger, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1980
- 55 R.A. Zuhr and J.B. Hudson, Surface Sci. 66, 405 (1977)
- 56 N. Cabrera, V. Celli, F.O. Goodman and R. Manson, Surface Sci. 19, 67 (1970)
- 57 K.H. Rieder and T. Engel, Phys. Rev. Lett. 45, 824 (1980)
- 58 U. Garibaldi, A.C. Levi, R. Spadacini and G.E. Tommei, Surface Sci. 48, 649 (1975)
- 59 N.R. Hill and V. Celli, Surface Sci. 75, 577 (1978)
- 60 H. Hoinkes, H. Nahr and H. Wilsch, Surface Sci. 33, 516 (1972); *ibid.* 40, 457 (1973)
- 61 A.C. Levi and H.G. Suhl, Surface Sci. 88, 221 (1979)
- 62 J. Lapujoulade, Y. Lejay and G. Armand, Surface Sci. 95, 107 (1980)
- 63 J. Lapujoulade, Y. Le Cruer, M. Lefort, Y. Lejay and E. Maurel Surface Sci. 103, L85 (1981)
- 64 G. Armand, J. Lapujoulade and Y. Lejay, Surface Sci. 63, 143 (1977)
- 65 C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenburg München Wien 1969
- 66 N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston New York 1976
- 67 A.U. MacRae and L.H. Germer, Phys. Rev. Lett. 8, 489 (1962)
- 68 A.U. MacRae, Surface Sci. 2, 522 (1964)
- 69 E. Müller-Hartmann, T.V. Ramakrishnan and G. Toulouse, Solid State Commun. 9, 99 (1971)
- 70 C. Rau and R. Sizmann, in "Atomic Collisions in Solids", Eds. S. Datz et al., Plenum Press N.Y. 1975, Vol. I, p. 295
- 71 S. Eichner, C. Rau and R. Sizmann, J. Magn. and Magn. Mat. 6, 204 (1977)
- 72 R.J. Celotta, D.T. Pierce, G.C. Wang, S.D. Bader and G.P. Felcher, Phys. Rev. Lett. 43, 728 (1979)
- 73 W. Eberhardt, E.W. Plummer, K. Horn and J. Erskine, Phys. Rev. Lett. 45, 273 (1980)
- 74 C.S. Wang and A.J. Freeman, Phys. Rev. B21, 4585 (1980)

- 75 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 57 Nickel,
Teil B2, Verlag Chemie Weinheim 1966, p. 323 ff.
- 76 K. Christmann, O. Schober, G. Ertl and M. Neumann,
J. Chem. Phys. 60, 4528 (1974)
- 77 T.N. Taylor and P.J. Estrup, J. Vac. Sci. Technol. 11, 244 (1974)
- 78 J. Lapujoulade and K.S. Neil, J. Chem. Phys. 57, 3535 (1972)
- 79 M. Balooch, M.J. Cardillo, D.R. Miller and R.E. Stickney,
Surface Sci. 46, 358 (1974)
- 80 W. Van Willigen, Phys. Lett. 28A, 80 (1968)
- 81 G. Comsa, R. David and B.-J. Schumacher,
Surface Sci. 85, 45 (1979)
- 82 D.M. News, Phys. Rev. 178, 1123 (1969)
- 83 T.B. Grimley, J. Phys. C3, 1934 (1970); J. Vac. Sci.
Technol. 8, 31 (1971)
- 84 T.L. Einstein and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. B7, 3629 (1973)
- 85 W. Brenig and K. Schönhammer, Z. Phys. 267, 201 (1974)
- 86 J.R. Schrieffer and R. Gomer, Surface Sci. 25, 315 (1971)
- 87 R.H. Paulson and J.R. Schrieffer, Surface Sci. 48, 329 (1975)
- 88 I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 37, 1139 (1915); *ibid.* 40, 1361 (1918)
- 89 J. Lapujoulade et K.S. Neil, J. Chim. Phys. 70, 798 (1973)
- 90 J. M. Soler, N. Garcia, V. Celli, K.H. Rieder and T. Engel,
Proceedings of the 4th International Conference on Solid
Surfaces and the 3rd European Conference on Surface Science,
Cannes 1980, Supplément à la Revue "Le Vide, les Couches
Minces" 201, Vol. II, p. 815
- 91 G. Comsa, R. David and B.-J. Schumacher, *ibid.* Vol. I, p. 252
- 92 B. Poelsema, G. Mechttersheimer and G. Comsa,
ibid. Vol. II, p. 834
- 93 T. Toya, Y. Ohno, S. Ishi and K. Nagai, *ibid.* Vol. I, p. 141
- 94 H.F.P. Knaap, C.J.N. Van den Meijdenberg, J.J.M. Beenakker
and H.C. Van de Hulst, Bull. of the Astron. Inst. of the
Netherlands 18, 256 (1966) und dort angegebene Zitate
- 95 D.A. King, Surface Sci. 64, 43 (1977)
- 96 A. Cassuto and D.A. King, Surface Sci. 102, 388 (1981)
- 97 D.A. King, Surface Sci. 47, 384 (1975)
- 98 A. Clark, The Theory of Adsorption and Catalysis,
Academic Press London 1970
- 99 R.H. Jones, D.R. Olander, W.J. Siekhaus and J.A. Schwarz,
J. Vac. Sci. Technol. 9, 1429 (1972)

- 100 G. Ertl, Surface Sci. 89, 525 (1979)
101 J.M. Horne, S.C. Yerkas and D.R. Miller,
Surface Sci. 93, 47 (1980)
102 N. García and N. Cabrera, zur Veröffentlichung eingereicht
103 G.D. Halsey, J. Chem. Phys. 65, 2029 (1976)
104 D.J.M. Fassaert and A. Van der Avoird,
Surface Sci. 55, 291 (1976); ibid. 55, 313 (1976)
105 G.C. Bond, Catalysis by Metals, Academic Press London 1962
106 R. Sedlmeir and W. Brenig, Z. Physik B36, 245 (1980)
107 P.W. Selwood, Chemisorption and Magnetization,
Academic Press London 1975
108 S. Eichner, C. Rau and R. Sizmann,
J. Magn. and Magn. Mater. 6, 208 (1977)
109 M. Landolt, Y. Yafet, B. Wilkens and M. Campagna,
Solid State Commun. 25, 1141 (1978)
110 J.E. Demuth, Surface Sci. 65, 369 (1977)
111 C.F. Melius, J.W. Moskowitz, A.P. Mortola, M.B. Baillie
and M.A. Ratner, Surface Sci. 59, 279 (1976)
112 T.H. Upton and W.A. Goddard III, Phys. Rev. Lett. 42, 472 (1979)
113 A.P.M. Matthey, J.T.M. Walraven and I.F. Silvera,
Phys. Rev. Lett. 46, 668 (1981)
114 A. Renouprez, P. Fouilloux, R. Stockmeyer, H.M. Conrad
and G. Goeltz, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 81, 429 (1977)
115 R.P.H. Gasser, K.Roberts and A.J. Stevens,
Surface Sci. 20, 123 (1970)
116 D.D. Eley and P.R. Norton, Disc. Farad. Soc. 41, 135 (1966)
117 E.G. Schlosser, Heterogene Katalyse,
Verlag Chemie Weinheim 1972
118 J.H. McCreery and G. Wolken, J. Chem. Phys. 63, 4072 (1975)

Herrn Prof. Dr. H. Wilsch bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stetes Interesse am Fortgang der Experimente und seine vielen wertvollen Ratschläge bei der Diskussion der Ergebnisse zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. H. Hoinkes danke ich für viele Anregungen und für fördernde und hilfreiche Diskussionen.

Allen übrigen - ehemaligen und jetzigen - Mitgliedern der Gruppe "Oberflächen- und Atomstrahlphysik" danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit, die die Arbeit in dieser Gruppe so erfreulich und angenehm machten.

Herrn Dr. C. Rau (Sektion Physik der Universität München) danke ich für die Überlassung des Nickelkristalls und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

LEBENS LAUF

Hans Kaarmann

geb. am	19.10.1947
in	Bad Windsheim
Eltern	Theodor Kaarmann Rita Kaarmann, geb. Gerretz
Familienstand	verheiratet seit 29.7.1977 mit Monika Kaarmann, geb. Wangler ein Kind Kathrin, geb. 23.2.1979
Schulen	1954 - 1955 Volksschule Illesheim/Mfr. 1956 - 1958 Volksschule Fürth-Burgfarrnbach 1958 - 1967 Hardenberg-Gymnasium Fürth
Wehrdienst	1967 - 1969 Ableistung des Grundwehrdienstes
Studium	1969 - 1975 Studium der Physik an der Universität Erlangen-Nürnberg
Prüfungen	18.10.1971 Diplom-Vorprüfung in Physik 31. 7 .1975 Diplom-Hauptprüfung in Physik
Stellungen	1975 - 1977 Wissenschaftliche Hilfskraft seit 1.3.77 Wissenschaftl. Angestellter (DFG) am Physikalischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg

